VERGLEICHENDE STUDIEN ÜBER NEUARTIGE, INSBESONDERE DREIGLIEDRIGE PHOSPHAMETALLACYCLOALKANE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
ERNST ULRICH KÜSTER
aus Stuttgart

1983

VERGLEICHENDE STUDIEN ÜBER NEUARTIGE, INSBESONDERE DREIGLIEDRIGE PHOSPHAMETALLACYCLOALKANE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ernst Ulrich Küster
aus Stuttgart

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung	18. April 1983
Dekan	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Lindner
danke ich aufrichtig
für die großzügige Förderung und sein stetes Interesse
an dieser Arbeit.

Den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, Frl. A. Kretlow, Herrn G. Farag, Herrn W. Schober und Herrn H.-J. Wurmstich danke ich für spektroskopische und analytische Messungen.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich Herrn Dr. W. Hiller und Herrn R. Fawzi recht herzlich.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

Seite

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 4

1. Darstellung und Eigenschaften cyclopentadienylhaltiger Phosphametallacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße 4

1.1 Darstellung von Phosphamolybdacyclopropanen durch kationische Alkylierung von $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$ mit geminalen Dichloriden des Typs Cl_2CHR (R = H, CH_3) 5

1.2 Darstellung neuartiger Molybda-, Wolframa- und Ferracycloalkane des Typs $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_2}$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 1, 2; M = Fe, m = 1, n = 2) durch reduktive Cycloeliminierung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ mit Natriumamalgam 8

1.3 Umsetzungen der Molybdacycloalkane mit flüssigem Schwefeldioxid und Diskussion der Bindungsverhältnisse in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ 10

1.4 Massen-, IR- und NMR-spektroskopische Ergebnisse . 12

1.5 Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ 30

2. Versuche zur Darstellung neuartiger, optisch aktiver Ferra- und Molybdacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße 36

Seite

2.1 Darstellung der chiralen Phosphan-Liganden $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3), $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}OMen$ (OMen = Mentholat) und der Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3) 38

2.2 Darstellung der diastereomeren Metallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)_n}$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3) 40

2.3 Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse und Versuche zur Trennung der diastereomeren Metallacyclen 40

EXPERIMENTELLER TEIL 57

1. Allgemeine Vorbemerkungen 57

1.1 Arbeitsmethodik 57

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen 57

1.3 Bemerkungen zu den Analysen 58

1.4 Bemerkungen zu den Messungen 58

2. Verbesserte Darstellung von Bromodicarbonyl-(η^5-cyclopentadienyl)diphenylphosphanmolybdän $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2H$[83] 59

3. Dinatrium-dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)diphenylphosphidomolybdat (-I) $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$ 60

4. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)methyl(methyldiphenylphosphan)molybdän $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2H_3CMoPPh_2CH_3$ 60

Seite

5. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Molybdacyclopropane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CHR}$ (R = H, CH_3) 61

5.1 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopropan 62

5.2 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopropan 62

6. Darstellung der phosphansubstituierten Metallkomplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 1, 2; M = Fe, m = 1, n = 2) 62

6.1 Dicarbonylchloro[(chlormethyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)wolfram 62

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2XMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mo, n = 2, 3; M = W, n = 2) 63

6.2 Bromodicarbonyl[(2-chlorethyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)molybdän 63

6.3 Dicarbonylchloro[(2-chlorethyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)wolfram 64

6.4 Dicarbonylchloro[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)molybdän 64

6.5 Bromocarbonyl[(2-chlorethyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)eisen 65

7. Darstellung der Metallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mo, m = 2, n = 1, 2; M = Fe, m = 1, n = 2) durch reduktive Cyclo-

eliminierung aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ mit Natriumamalgam

Allgemeine Vorschrift 65

7.1 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclobutan 66

7.2 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopentan 66

7.3 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1-1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclopropan 67

7.4 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclobutan 67

7.5 2-Carbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-ferracyclobutan 67

8. Darstellung der cyclischen Sulfinato-Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (n = 2, 3)

Allgemeine Vorschrift 68

8.1 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-3,3-diphenyl-1-thia-3-phospha-2-molybdacyclopentan-S,S-dioxid 68

8.2 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-3,3-diphenyl-1-thia-3-phospha-2-molybdacyclohexan-S,S-dioxid 68

9. Darstellung der asymmetrischen Phosphan-Liganden $(H_3C)PhP\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl$ (n = 2, 3) und $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}OMen$ (OMen = Mentholat)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(H_3C)PhP\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl$ (n = 2, 3) 69

Seite

9.1 2-Chlorethyl(methyl)phenylphosphan 69

9.2 3-Chlorpropyl(methyl)phenylphosphan 70

9.3 $(-)_D$-Menthoxymethyl(diphenylphosphan) 70

10. Darstellung der $(H_3C)PhP$-haltigen Metallkomplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3) 71

10.1 Bromocarbonyl[3-chlorpropyl(methyl)phenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)eisen 71

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3) ... 71

10.2 Bromodicarbonyl[2-chlorethyl(methyl)phenylphosphan](η^5-cyclopentadienyl)molybdän 72

10.3 Bromodicarbonyl[3-chlorpropyl(methyl)phenylphosphan](η^5-cyclopentadienyl)molybdän 72

11. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der asymmetrischen Metallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)}_n$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3) 73

11.1 2-Carbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1-methyl-1-phenyl-1-phospha-2-ferracyclopentan 73

11.2 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1-methyl-1-phenyl-1-phospha-2-molybdacyclobutan 74

11.3 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1-methyl-1-phenyl-1-phospha-2-molybdacyclopentan 74

12. Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ 74

LITERATURVERZEICHNIS 76

ZUSAMMENFASSUNG 86

E I N L E I T U N G

Die geradezu stürmische Entwicklung der modernen metallorganischen Chemie von einem anfangs fast exotischen Grenzgebiet zur heute weite Bereiche überschneidenden Disziplin begründet sich in ihrer hauptsächlichen Anwendung bei übergangsmetallkatalysierten Syntheseverfahren[1-5]. Prozesse wie die FISCHER-TROPSCH-Synthese[6,7], die ZIEGLER-NATTA-Polymerisation[8,9], die Hydroformylierung von Olefinen[10] oder die REPPE-Carbonylierung[11,12] wurden in den vergangenen drei Jahrzehnten zur Basis großtechnischer Produktion chemischer Grundstoffe und errangen wichtige ökonomische Bedeutung. Als besonders wertvoll für die pharmazeutische Industrie erweisen sich inzwischen hochspezifische, teilweise sogar stereoselektive Umwandlungen organischer Substrate an Übergangsmetallzentren[13-16]. Mechanistische Untersuchungen[17-21] zeigen, daß sich die meisten Katalysecyclen aus bestimmten Elementarschritten wie oxydative Addition[22], reduktive Eliminierung[23], CO-Insertion bzw. σ-Alkylwanderung[24], β-H-Übertragung[25-27] oder reversibler C-C-Bindungsspaltung[28] aufbauen lassen[29]. Insbesondere wurden in neuerer Zeit bei vielen Reaktionen, die durch Übergangsmetalle katalysiert werden, wie [2+2]Cycloadditionen[29-31], Valenzisomerisierungen[32,33] oder Metathese-Reaktionen[34-36] Metallacycloalkane als reaktive Zwischenstufen festgestellt.

Infolge ihrer Labilität sind Metallacyclen selten eingehenderen chemischen und spektroskopischen Untersuchungen zugäng-

lich. Stabilere, zum Studium von Eigenschaften und Reaktivität geeignete Modellsubstanzen erhält man durch Einbau metallbenachbarter Donoratome[37,38]. Hierbei bleiben gleichzeitig charakteristische Funktionen eines Metallacycloalkans[39-41] bestehen.

Gegenstand früherer Untersuchungen im eigenen Arbeitskreis waren entsprechende, zum Teil auch funktionalisierte[42] Heterocyclen mit Metallen der VII. und VIII. Nebengruppe[43-46]. Die dabei erzielten Ergebnisse weisen auf signifikant von der Ringgröße und damit der Ringspannung abhängige Stabilitäts- und Reaktivitätsunterschiede der Metallacyclen hin. So liegt bei den Manganacyclen des Typs $(OC)_4\overline{MnPR_2O[CH_2]}_n$ (n = 1, 3 - 5)[47] das Stabilitätsmaximum bei sechs- und siebengliedrigen Ringen; aufgrund der Flexibilität der C-Kette[48,49] tendieren größere Cycloaliphaten zum Zerfall durch β-Wasserstoff-Eliminierung und C-C-Bindungsspaltung[40]. In der Reihe der chalkogenfreien Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2[CH_2]}_n$ (n = 1 - 5)[50-52] zeigt der Dreiring bezüglich der Bindungsverhältnisse und chemischen Eigenschaften auffallend von seinen höheren Homologen abweichendes Verhalten. Deshalb erschien es von besonderem Interesse, die Auswirkungen einer Variation des zentralen Metallkomplexrumpfes auf Stabilität und Reaktivität entsprechender Metallacyclen zu untersuchen. Dafür wurden in der vorliegenden Arbeit cyclopentadienylhaltige Molybdän- und Wolfram- bzw. Eisensysteme gewählt. Zur Synthese solcher Heterocyclen, welche im ersten Teil der Arbeit beschrieben wird, stehen prinzipiell zwei Wege zur Verfügung. Einerseits eignet sich für den Zugang zu vier- und fünfgliedrigen Metallacyclen eine zweistufige

Darstellungsmethode über die Reduktion der durch CO-Substitution aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mMX$ (M = Mo, W, m = 3; M = Fe, m = 2) erhaltenen "Intermediate" $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_{m-1}XMPPh_2\text{-}[CH_2]_n\text{-}Cl$ (n = 2, 3) mit Natriumamalgam[43,53-55]. Diese Methode läßt sich in der Reihe der Wolfram-Komplexe infolge des gegenüber Molybdän größeren Atomradius auch auf dreigliedrige Systeme übertragen. Andererseits gelangt man durch nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition[56] an geminalen Dichloriden der Form Cl_2CHR (R = H, CH_3) mit dem erstmals beschriebenen bifunktionellen Phosphidomolybdat $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$ zu entsprechenden molybdänhaltigen Spezies. Neben Reaktivitätsuntersuchungen in der Reihe der Phosphamolybdacycloalkane und ihrer spektroskopischen Charakterisierung sollte vor allem die Röntgenstrukturanalyse des Dreirings $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ einen tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse solcher P-haltigen Heterocyclopropane, die bisher nur selten in der Literatur beschrieben sind[52,57-64], ermöglichen.

Aufgrund ihres geometrischen Aufbaus sind sowohl für den pseudotetraedrischen Eisenkomplex $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FePPh_2CH_2CH_2}$ als auch für die heptakoordinierten Molybda- bzw. Wolframacycloalkane bei einer cis-Anordnung der ringbildenden Chelatliganden optische Isomere, die sich hinsichtlich der Konfiguration am Metallatom wie Bild und Spiegelbild verhalten, zu erwarten[65-69]. Unter diesem Aspekt wird deshalb im zweiten Teil dieser Arbeit über exemplarische Versuche, durch Einführung eines zweiten Asymmetriezentrums diastereomere Heterocyclen zu erhalten und diese zu trennen, berichtet.

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Darstellung und Eigenschaften cyclopentadienylhaltiger Phosphametallacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße

Kleine, vor allem drei- und viergliedrige Metallacycloalkane gewinnen in letzter Zeit zunehmendes Interesse[70,71], da sie bei der Aktivierung von Kohlenwasserstoffen an Übergangsmetallzentren eine wesentliche Rolle spielen[21,72]. Hierbei steht die labile, reaktive Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen[18,73-78]. So wird bei der Olefinmetathese ein Metall-Carben-Olefin-Komplex-/Metallacyclobutan-Gleichgewicht als reaktive Zwischenstufen diskutiert[19]. Hinsichtlich ihrer Bindungsverhältnisse besitzen besonders Phosphametallacyclopropane mit $\overline{M\text{-}P\text{-}C}$-Skelett aktuelles Interesse. Beispielsweise konnten HOFMANN et al.[79] an $Cp_2ClZrCH_2PPh_2$[80] aufgrund von MO-Berechnungen eine geöffnete Phosphinomethanid-Struktur plausibel machen. Im Rahmen der von HOFFMANN[81] entwickelten "Isolobal-Analogie" können solche $L_n\overline{M\text{-}P\text{-}C}$-Systeme als isolobale Cyclopropane aufgefaßt werden, wobei der Metallrumpf L_nM (d^5-System) als mit CH_2^+ isolobaler Baustein mit $R_2P\text{-}CH_2^-$ in Wechselwirkung tritt.

Für den Zugang cyclopentadienylhaltiger Metallacycloalkane erweisen sich die nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an geminalen Dichloriden mit einem neuartigen Phosphidomolybdat[82] bzw. die Substitution mit ω-Chlor-1-(diphenylphosphino)alkanen an Carbonyl(η^5-cyclopentadienyl)halogenometall-Systemen von

Molybdän, Wolfram bzw. Eisen und anschließende Cycloeliminierung mit Natriumamalgam als geeignete Methoden.

1.1 Darstellung von Phosphamolybdacyclopropanen durch kationische Alkylierung von $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$ mit geminalen Dichloriden des Typs Cl_2CHR (R = H, CH_3)

Diorganylphosphan-Komplexe von Mangan des Typs $(OC)_4BrMnPR_2H$[83] werden durch starke Reduktionsmittel in die einkernigen, zwei benachbarte nucleophile Zentren enthaltenden Anionen $[(OC)_4MnPR_2]^{2-}$ übergeführt[52]. Diese Reaktion läßt sich prinzipiell auch auf den bekannten Molybdän-Komplex $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2H$[83] übertragen. So bildet sich bei der Einwirkung von fein verteiltem Natrium in THF auf diese Verbindung gemäß Gl.(1) das extrem feuchtigkeits- und sauerstoffempfindliche gelbbraune Salz $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$, welches sich leicht in polaren organischen Solventien löst und hierin nur geringe Leitfähigkeit zeigt.

$$L_nM(Br)(H)PPh_2 \xrightarrow[-\ NaBr\ /\ -\ 1/2\ H_2]{Na/THF} Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2] \quad (1)$$

Kontrolliert man den Reduktionsverlauf IR-spektroskopisch, so wird eine nicht faßbare dimere, negativ geladene Zwischenstufe beobachtet, die bei analogen Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen des Mangans isoliert werden konnte[84]. Die Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum des Anions (in THF) ist mit derjenigen bereits bekannter monosubstituier-

ter Cyclopentadienyl-dicarbonylmolybdat-Anionen vergleichbar[85] (vgl. Abb.1).

Abb. 1. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] im IR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]^{2-}$ (in THF) im Bereich von 1600 - 2000 cm^{-1}

Den chemischen Beweis für das Vorliegen zweier benachbarter nucleophiler Zentren liefert die Umsetzung des Phosphidomolybdats mit Dimethylsulfat. Unter Methylierung des Phosphors und Molybdäns gelangt man zu $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2H_3CMoPPh_2CH_3$.

$$Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2] \xrightarrow{(H_3CO)_2SO_2} (\eta^5\text{-}C_5H_5)\underset{CH_3}{Mo}(CO)_2\underset{CH_3}{PPh_2} \qquad (2)$$

Die nach Gl.(2) dargestellte Molybdänverbindung fällt als gelbes, in unpolaren Solventien geringer lösliches Öl an, das in seinen Eigenschaften dem Wolframhomologen[86] an die Seite gestellt werden kann.

Darüberhinaus ermöglicht $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$ als Edukt die Synthese interessanter, neuartiger dreigliedriger Molybdänheterocyclen. So führen Umsetzungen des Anions mit den geminalen Dichloriden Cl_2CHR (R = H, CH_3) in einem THF/n-Hexan-Gemisch zu den Phosphamolybdacyclopropanen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CHR}$.

$$Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2] + \begin{matrix} Cl \\ \diagdown \\ CHR \\ \diagup \\ Cl \end{matrix} \xrightarrow[-\ 2\ NaCl]{THF/n\text{-}Hexan}$$

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo\begin{matrix} \diagup PPh_2 \\ \\ \diagdown R \end{matrix} \qquad (3)$$

R = H, CH_3

Durch Anwendung des bekannten Verdünnungsprinzips wird die Bildung oligomerer und polymerer Produkte zugunsten einer intramolekularen Cyclisierung weitgehend unterdrückt. Wegen der reaktionsträgen C-Cl-Bindung in Cl_2CHCH_3 fällt $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CHCH_3}$ unter den erforderlichen Bedingungen nur in Mengen an, die lediglich eine IR- und massenspektroskopische Charakterisierung gestatten. Bei $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$, dessen vollständige spektroskopische Identifizierung möglich ist, handelt es sich um eine hellgelbe, bei 125 °C schmelzende, in unpolaren Solventien leicht lösliche, gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit relativ unempfindliche Verbindung.

1.2 Darstellung neuartiger Molybda-, Wolframa- und Ferracycloalkane des Typs $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_2}$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 1, 2; M = Fe, m = 1, n = 2) durch reduktive Cycloeliminierung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ mit Natriumamalgam

Die zur reduktiven Cycloeliminierung erforderlichen orangefarbenen (M = Mo, W) bzw. dunkelgrünen (M = Fe) Edukte $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 1, 2; M = Fe, m = 1, n = 2) gewinnt man durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_{m+1}MX$ mit verschiedenen ω-Chlor-1-(diphenylphosphino)alkanen:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_{m+1}\overset{\displaystyle M}{\underset{\displaystyle X}{|}} \;+\; Ph_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl \xrightarrow{-\,CO} (\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overset{\displaystyle MPh_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl}{\underset{\displaystyle X}{|}} \qquad (4)$$

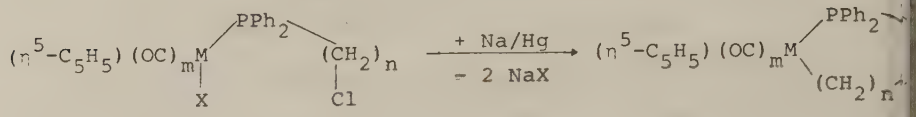
M = Mo:	m = 2,	n = 2,	X = Br
		n = 3,	X = Cl
M = W :	m = 2,	n = 1, 2,	X = Cl
M = Fe:	m = 1,	n = 2,	X = Br

Wie bei der Umsetzung mit tertiären Phosphanen und Phosphiten[87] erhält man bei der thermischen Substitution von CO in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoCl$ durch $Ph_2P(CH_2)_3Cl$ auch eine disubstituierte Spezies der Zusammensetzung $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)ClMo[Ph_2P(CH_2)_3Cl]_2$, welche IR-spektroskopisch [ν(C=O) (KBr): 1790 cm^{-1} sst] und durch ein Felddesorptions-Massenspektrum [$\underline{m}/\underline{e}$ = 750, M^+, bez. auf ^{98}Mo, ^{35}Cl] nachgewiesen wurde. Im Falle der übrigen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_{m+1}MX$-Komplexe wurde diese Nebenreaktion nur in geringem Ausmaß beobachtet und nicht systematisch verfolgt.

Die gemäß Gl.(4) erstmals zugänglichen "Intermediate" $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPh_2P(CH_2)_nCl$ entsprechen in ihrem chemischen Verhalten und ihren Eigenschaften weitgehend bereits bekannten Ph_3P-substituierten Komplexen[87,88] und sind in unpolaren Solventien wie n-Hexan nur schwer löslich. Felddesorptions-Massenspektren belegen ihre monomere Zusammensetzung.

Einwirkung von überschüssigem Natriumamalgam auf Lösungen von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPh_2P(CH_2)_nCl$ in THF liefert die entspre-

chenden Metallacycloalkane, wobei die Ausbeuten vom Metall und maßgeblich auch von der Ringgröße abhängen.



M = Mo: m = 2, n = 2, 3

M = W : m = 2, n = 1, 2

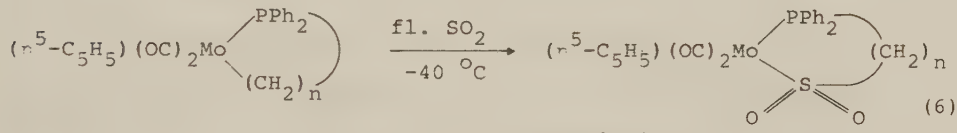
M = Fe: m = 1, n = 2

In der Synthese der dreigliedrigen Heterocyclen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2CHR}$ (M = Mo, R = H, CH_3; M = W, R = H) nach Gl.(3) bzw. Gl.(5) drückt sich gleichzeitig die Verwandtschaft von reduktiver Cyclisierung[43] mit der Eliminierungs-Cycloaddition[89] aus. Die fünfgliedrigen Spezies $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_3}$ (M = Mo, W[55], Fe[55]) bilden sich bevorzugt im Vergleich zu den aufgrund von Ringspannungseffekten labileren Metallacyclobutanen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_2}$ (M = Mo, W, Fe). Gegenüber den zuerst genannten lösen sich diese Metallacyclen in unpolaren organischen Mitteln geringer und zersetzen sich hierin auch bei Temperaturen um 0 °C.

1.3 Umsetzungen der Molybdacycloalkane mit flüssigem Schwefeldioxid und Diskussion der Bindungsverhältnisse in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$

Die molybdänhaltigen Cycloaliphaten $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_n}$

(n = 1 - 3) weisen bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber flüssigem Schwefeldioxid charakteristische Unterschiede auf. So nehmen Molybdacyclobutan und -pentan bereits unterhalb -40 °C SO_2 auf, das in die reaktive Mo-C-σ-Bindung unter Bildung der ringerweiterten, nur in polaren Solventien löslichen cyclischen Sulfinato-S-Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (n = 2, 3) insertiert wird:



n = 2, 3 (6)

Auffallend ist die unerwartete chemische Stabilität des $\overline{M\text{-}P\text{-}C}$-Skeletts in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$. Der Grund für das trotz vorhandener Ringspannung gegenüber Schwefeldioxid indifferente Verhalten ist in dem völlig anderen Bindungssystem und wahrscheinlich auch in der Abschirmung der reaktiven Zentren im Ring durch die unmittelbare Nachbarschaft des sterisch anspruchsvollen PPh_2-Restes zu suchen. Spektroskopische Untersuchungen von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2CHR}$ (M = Mo, R = H, CH_3; M = W, R = H) und eine Kristallstrukturbestimmung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ deuten ebenfalls auf alternative, über eine Formulierung als Metallacyclopropan hinausgehende Bindungsverhältnisse hin. In diesem Sinne können die dreigliedrigen $\overline{M\text{-}P\text{-}C}$-Spezies wie auch Vergleiche mit entsprechenden Nickel-[45] bzw. Manganverbindungen[52] zeigen, im Gegensatz zu den höhergliedrigen Metallacycloaliphaten $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$

(M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 2, 3[55]; M = Ni, m = 0, n = 3[55], 4[45]) bzw. $(OC)_4\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mn, Re, n = 2 - 5[50-52]) als Phosphinomethanid-Komplexe[90] betrachtet werden. Die Ph_2P-CH_2-Einheit verhält sich diesbezüglich als zweizähniger Dreielektronen-Ligand, der wie in den verwandten schwefel-[91,92], stickstoff-[93] oder arsenhaltigen[94] Molybdän- bzw. Wolframderivaten heteroallylisch[95] an den L_nM-Komplexrumpf gebunden ist. Insbesondere der mit 174.3 pm verkürzte, zwischen einer Einfach- und Doppelbindung[96,97] liegende P-C-Abstand in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ bekräftigt eine weitere Beschreibung der Dreiringe als Diorganylphosphorylen-Komplexe[98].

1.4 Massen-, IR- und NMR-spektroskopische Ergebnisse

In den Massenspektren (vgl. Tabn. 1 und 2) spiegeln sich die verglichen mit den Metallacyclobutanen bzw. -pentanen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mo, W, m = 2, n = 2, 3; M = Fe, m = 1, n = 2, 3[55]) andersartigen Bindungsverhältnisse der Dreiringe wider. Außer der von den teilweise (Wolframacyclopropan) sehr intensiven Molekülpeaks ausgehenden, einheitlichen Eliminierung der CO-Liganden verläuft die anschließende Fragmentierung des C-Gerüstes in spezifischer Abhängigkeit von der Ringgröße. So wird in den dreigliedrigen Systemen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2CHR}$ (M = Mo, R = H, CH_3; M = W, R = H) synchron mit der Methylengruppe ein Phenylrest freigesetzt, wobei das entstehende Fragment $[C_5H_5MPC_6H_5]^+$ als Basispeak in den Massenspektren von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2CH_2}$ beobachtet wird. Da-

Tab. 1. Massenspektren der Metallacyclopropane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2CHR}$ (M = Mo, R = H, CH_3; M = W, R = H) (bez. auf ^{98}Mo bzw. ^{184}W); Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200 °C. [m/e, Intensitäten in Klammern, bez. auf den Peak mit I = 100 %]

Fragment	M = Mo		M = W
	R = H	R = CH_3	R = H
$[M]^+$	418 (18)	432 (4)	504 (77)
$[M - CO]^+$	390 (16)	404 (4)	476 (16)
$[M - 2\ CO]^+$	362 (17)	376 (1)	448 (73)
$[M - 2\ CO - CH_3]^+$			433 (46)
$[C_5H_5MP(C_6H_4)_2]^+$	346 (3)	346 (13)	432 (36)
$[C_5H_5MPC_7H_5]^+$	283 (5)		369 (27)
$[C_5H_5MPC_6H_5]^+$	271 (100)	271 (8)	357 (100)
$[C_5H_5MC_8H_9]^+$	268 (75)		
$[C_5H_5MC_6H_6]^+$		241 (6)	
$[C_5H_5MPH_2CH_3]^+$	212 (6)		298 (11)
$[Ph_2PHCH_3]^+$	201 (13)	201 (92)	201 (94)
$[Ph_2PCH_2]^+$	199 (10)	199 (12)	199 (25)
$[P(C_6H_4)_2]^+$	183 (13)	183 (100)	183 (49)
$[M - 2\ CO]^{2+}$	181 (4)		224 (30)
$[C_5H_5MP(C_6H_4)_2]^{2+}$	173 (2)		216 (12)
$[C_5H_5M]^+$	163 (3)	163 (2)	249 (3)
$[(C_6H_4)_2]^+$	152 (1)	152 (17)	152 (7)
$[PhP]^+$	108 (3)	108 (16)	

Tab. 2. Massenspektren der Metallacyclobutane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_2}$ (M = Fe, m = 1; M = Mo, W, m = 2; bez. auf ^{56}Fe, ^{98}Mo bzw. ^{184}W) und des -pentans $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_3}$ bis m/e = 100; Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200 °C. [m/e, Intensitäten in Klammern, bez. auf den Peak mit I = 100 %]

Fragment	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$			n = 2	n = 3
	M = Fe	M = Mo	M = W		M = Mo
$[M]^+$	362 (6)	432 (31)	518 (26)		446 (12)
$[M - CO]^+$	334 (23)	404 (27)	490 (67)		418 (26)
$[M - 2\ CO]^+$		376 (6)	462 (3)		390 (12)
$[C_5H_5MP(C_6H_5)_2]^+$	306 (100)	348 (100)	434 (100)		348 (95)
$[C_5H_5MP(C_6H_4)_2]^+$					346 (100)
$[M - 2\ CO - C_6H_8]^+$		296 (32)	382 (17)		
$[M - CO - C_7H_8]^+$	242 (8)				
$[C_5H_5MC_8H_9]^+$	226 (14)	268 (65)	354 (46)		268 (28)
$[C_5H_5MC_6H_6]^+$		241 (44)	327 (8)		241 (11)
$[Ph_2PHCH_3]^+$	201 (5)	201 (6)	201 (10)		201 (3)
$[C_5H_5MC_5H_5]^+$	186 (21)				
$[P(C_6H_4)_2]^+$	183 (24)	183 (32)	183 (13)		183 (17)
$[C_5H_5MP(C_6H_4)_2]^{2+}$		173 (12)	216 (50)		173 (27)
$[C_5H_5M]^+$	121 (29)	163 (12)			163 (3)
$[(C_6H_4)_2]^+$		152 (3)	152 (3)		152 (1)
$[PhP]^+$	108 (13)	108 (5)	108 (22)		108 (3)

gegen tritt bei den vier- und fünfgliedrigen Homologen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mo, m = 2, 3, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 2; M = Fe, m = 1, n = 2) ein für Heterocycloaliphaten typisches Zerfallsmuster[43,44] unter Bildung des $(CH_2)_n$-freien Bruchstücks $[C_5H_5MP(C_6H_5)_2]^+$ auf, das bei den Molybdän- und Wolframderivaten außerdem als für die 4d- bzw. 5d-Übergangsmetalle charakteristisches, zweifach geladenes Ion $[C_5H_5MP(C_6H_5)_2]^{2+}$ beobachtet wird[99].

Die IR-Spektren der halogenhaltigen Phosphankomplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 1 - 3; M = Fe, m = 1, n = 2, 3) weisen im 5µ-Bereich die für Verbindungen des Typs $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPR_3$ charakteristische Bandenlage[87,88] auf (vgl. Tab. 3 und Abb. 2). Beim Übergang zu den Metallacycloalkanen (vgl. Tab. 3 und Abb. 3) beobachtet man infolge stärkerer σ-Donoreigenschaften des an das Metall gebundenen C-Atoms im Vergleich zum ursprünglich koordinierten Halogen eine langwellige Verschiebung von ν(C≡O).

Die Lage von ν(C≡O) der durch Eliminierungs-Cycloaddition erhaltenen Molybdacyclopropane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CHR}$ (R = H, CH_3) ist nur in geringem Maße durch den Substituenten R beeinflußt (vgl. Tab. 4 und Abb. 4). Aus dem Intensitätsverhältnis von ν_s(C≡O) zu ν_{as}(C≡O) in den IR-Spektren der Molybda- und Wolframacycloalkane, das in allen Fällen größer als 1 ist, folgt eindeutig eine cis-Stellung der CO-Liganden an der Basis der tetragonalen Pyramide[100].

Das IR-Spektrum der methylierten Verbindung

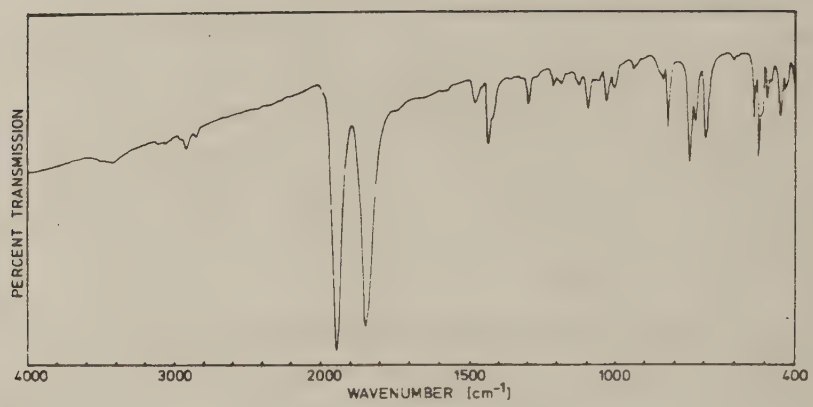


Abb. 2. IR-Spektrum (in KBr) von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2CH_2Cl$ im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

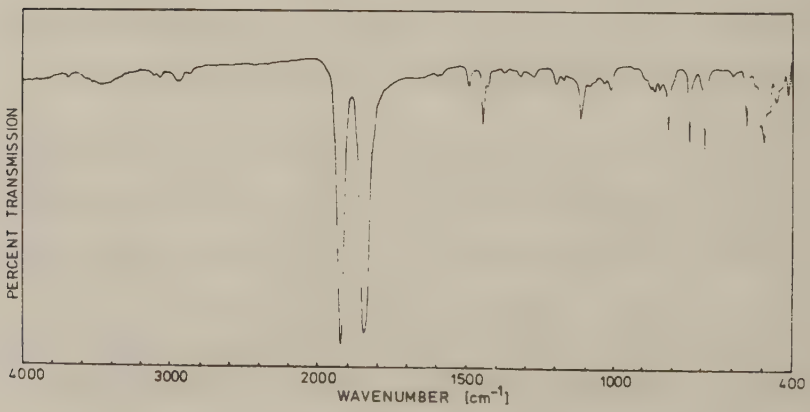


Abb. 3. IR-Spektrum (in KBr) von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{WPPh_2CH_2}$ im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 3. Charakteristische Valenzschwingungen in den IR-Spektren [cm^{-1}] von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = W: m = 2, n = 1, 2; M = Mo: m = 2; n = 2, 3; M = Fe: m = 1, n = 2)

Verbindung			Zuordnung
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2CH_2Cl$	1967	sst	$\nu(C\equiv O)$ [a]
	1875	st	
	282	s	$\nu(W\text{-}Cl)$ [b]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{WPPh_2CH_2}$	1950	sst	$\nu(C\equiv O)$ [c]
	1875	st	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2(CH_2)_2Cl$	1980	sst	$\nu(C\equiv O)$ [a]
	1891	st	
	205	s	$\nu(Mo\text{-}Br)$ [b]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_2}$	1951	sst	$\nu(C\equiv O)$ [c]
	1879	st	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_2SO_2}$	1974	sst	$\nu(C\equiv O)$ [d]
	1898	sst	
	1185	m	$\nu_{as}(SO_2)$ [d]
	1045	st	$\nu_{s}(SO_2)$ [d]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2(CH_2)_2Cl$	1966	sst	$\nu(C\equiv O)$ [a]
	1874	st	
	282	m	$\nu(W\text{-}Cl)$ [b]

Fortsetzung von Tab. 3.

Verbindung		Zuordnung
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{WPPh_2(CH_2)}_2$	1944 sst	$\nu(C\equiv O)$ [c]
	1868 st	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)BrFePPh_2(CH_2)_2Cl$	1968 sst	$\nu(C\equiv O)$ [e]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)}_2$	1925 sst	$\nu(C\equiv O)$ [c]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClMoPPh_2(CH_2)_3Cl$	1979 sst	$\nu(C\equiv O)$ [a]
	1888 st	
	279 m	$\nu(Mo\text{-}Cl)$ [b]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)}_3$	1950 sst	$\nu(C\equiv O)$ [c]
	1877 st	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_3SO_2}$	1970 sst	$\nu(C\equiv O)$ [d]
	1887 st	
	1160 m	$\nu_{as}(SO_2)$ [d]
	1032 m	$\nu_s(SO_2)$ [d]

[a] in $CHCl_3$. - [b] Polyethylen. - [c] in n-Hexan. -

[d] KBr. - [e] in CH_2Cl_2/n-Hexan

Tab. 4. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2H_3CMoPPh_2CH_3$ sowie der Molybdacyclopropane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CHR}$ (R = H, CH_3) (in n-Hexan)

Verbindung	ν(C≡O)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2H_3CMoPPh_2CH_3$	1949 sst
	1874 st
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$	1956 sst
	1873 st
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH}\text{-}CH_3$	1951 sst
	1879 st

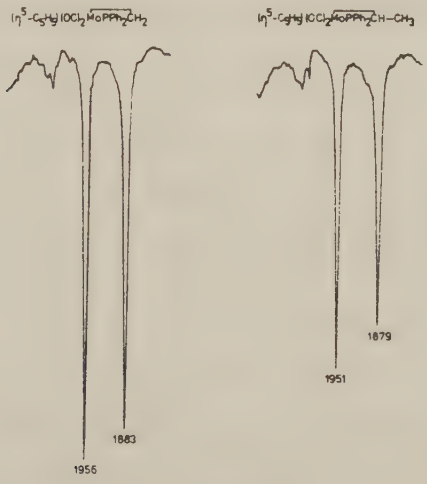


Abb. 4. IR-Spektren der Phosphamolybdacyclopropane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CHR}$ (R = H, CH_3) (in n-Hexan) im Bereich von 1800 - 2200 cm^{-1}

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2H_3CMoPPh_2CH_3$ läßt sich weitgehend mit denjenigen anderer R_3P-substituierter Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)-methylmolybdän-Komplexe vergleichen[52].

Durch Einbau der π-Akzeptorgruppe SO_2 in die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 2, 3) sind die C≡O-Absorptionen gegenüber den Edukten wieder nach höheren Frequenzen verschoben; die antisymmetrischen und symmetrischen SO_2-Valenzschwingungen liegen in den Spektren von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (n = 2, 3) im für Sulfinato-S-Verbindungen typischen Bereich[101].

Die unterschiedlichen Ligandenatome in den Metallacyclen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mo, W, n = 1 - 3) bzw. $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mo, n = 2, 3) und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_2}$ führen zu einem asymmetrischen Koordinationszentrum[102,103]. Dies sollte sich in einer Nichtäquivalenz sämtlicher Ringprotonen in den ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 5) bemerkbar machen[69,104]. Tatsächlich wird jedoch bei Raumtemperatur für die Methylenprotonen von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2CH_2}$ (M = Mo, W) nur ein einziges gegenüber den M-CH_2-Protonen der homologen Metallacyclobutane bzw. -pentane hochfeldverschobenes Signal registriert, das infolge ^{31}P-Kopplung in ein Dublett aufgespalten ist (vgl. Abb. 5). Als Ursache für diese scheinbare Äquivalenz muß für die Metallacyclopropane in Lösung eine nichtstarre Struktur[105] bzw. fluktuierendes Verhalten[106] angenommen werden. Im Einklang damit steht auch das $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$, das bei 30 °C die beiden unterschiedlichen CO-Gruppen nur als ein Singulett zeigt (vgl. Abb. 6).

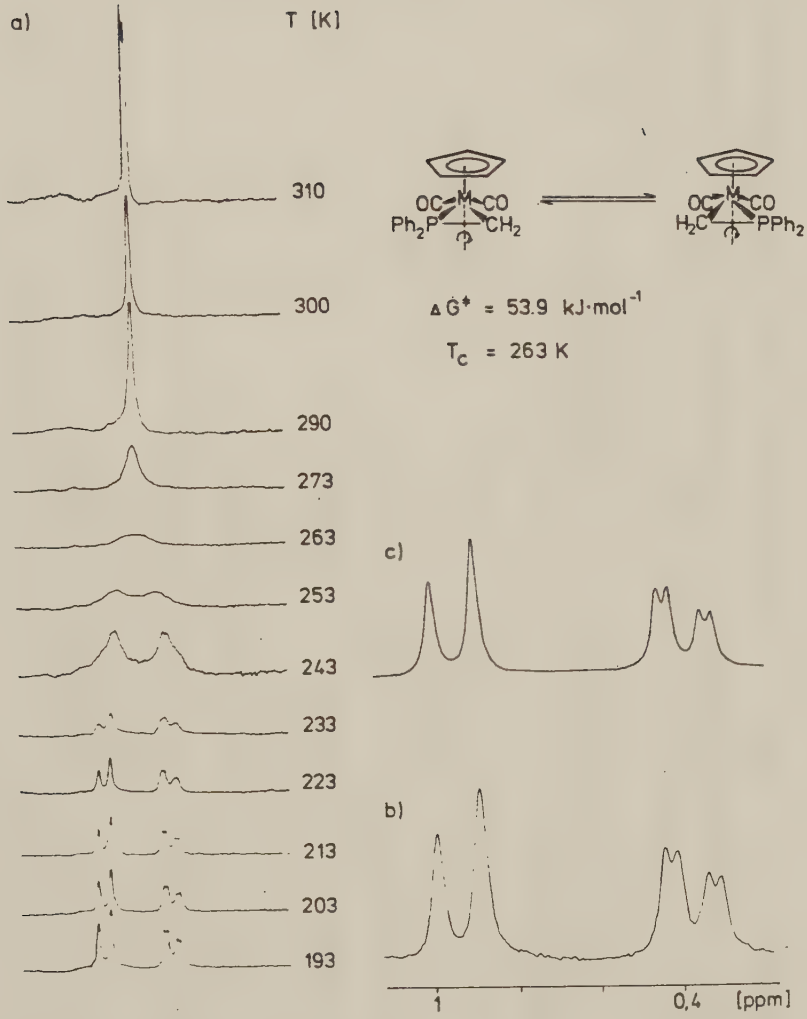


Abb. 5. a) Temperaturabhängiges ^{1}H-NMR-Spektrum des Phosphamolybdacyclopropans $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ im Bereich der M-CH_2-Resonanzen (in CD_2Cl_2). - b) Vergrößerter Ausschnitt des Spektrums bei 193 K. - c) Entsprechendes computersimuliertes Spektrum

Tab. 5. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H-NMR-Spektren der phosphansubstituierten Metallkomplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS), der Phosphametallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mo, m = 2, n = 1 - 3; M = W, m = 2, n = 1, 2; M = Fe, m = 1, n = 2) (in C_6D_6, int. Standard TMS) sowie der cyclischen Sulfinatokomplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (n = 2, 3) (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2CH_2Cl$	4.44 (m)	PCH_2Cl	
	5.52 (s)	C_5H_5	
	7.37 - 7.80 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2(CH_2)_2Cl$	2.67 - 3.82 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2Cl$	
	5.32 (s)	C_5H_5	
	7.45 - 7.69 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 5.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2(CH_2)_2Cl$	2.81 - 3.57 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2Cl$	
	5.47 (s)	C_5H_5	
	7.39 - 7.69 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)BrFePPh_2(CH_2)_2Cl$	2.75 - 3.65 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2Cl$	
	4.38 (d)	C_5H_5	$^3J_{HP} = 1.6$
	7.47 - 7.89 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClMoPPh_2(CH_2)_2Cl$	1.89 - 2.83 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_2Cl$	
	3.56 (t)	$PCH_2CH_2C\underline{H}_2Cl$	$^3J_{HH} = 6.0$
	5.34 (s)	C_5H_5	
	7.28 - 7.75 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 5.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungkonstanten J [Hz]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$	0.79 (d)	$MoCH_2P$	$^2J_{HP} = 1.4$
	4.76 (s)	C_5H_5	
	6.91 - 7.51 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ [a]	0.62 (m)	$MoCH_2P$	$^2J_{H_AH_B} = 8.265$ [b] $^2J_{H_AP} = -2.25$ [b]; $^2J_{H_BP} = 0.02$ [b]
	5.13 (s)	C_5H_5	
	6.84 - 7.87 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{WPPh_2CH_2}$	0.97 (d)	WCH_2P	$^2J_{HP} = 2.9$
	4.73 (s)	C_5H_5	
	6.92 - 7.59 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 5.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_2}$	0.88 - 1.87 (m)	$MoCH_2\underline{CH_2}$	$^3J_{HH} = 8.6$ [c]
	3.26 - 3.56 (m)	$PCH_2\underline{CH_2}$	$^3J_{HH} = 8.5$ [c]
	4.71 (s)	C_5H_5	
	6.88 - 7.66 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{WPPh_2(CH_2)_2}$	1.34 - 1.77 (m)	$WCH_2\underline{CH_2}$	
	3.53 - 4.28 (m)	$PCH_2\underline{CH_2}$	
	4.71 (s)	C_5H_5	
	6.99 - 7.63 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_2}$	1.38 - 2.41 (m)	$FeCH_2\underline{CH_2}$	
	2.68 - 3.75 (m)	$PCH_2\underline{CH_2}$	
	4.13 (d)	C_5H_5	$^3J_{HP} = 1.1$
	7.02 - 7.46 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

Fortsetzung von Tab. 5.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_3}$	1.25 - 2.50 (m)	$MoC\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2$	
	4.49 (s)	C_5H_5	
	6.93 - 7.55 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_2SO_2}$	1.98 - 3.09 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2SO_2$	
	5.10 (s)	C_5H_5	
	7.28 - 7.69 (m)	$P(C_6H_5)_2$	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_3SO_2}$	1.95 - 2.97 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2C\underline{H}_2SO_2$	
	5.26 (s)	C_5H_5	
	7.39 - 7.78 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

a) In CD_2Cl_2 bei -80 °C. - b) Berechnet für ein ABX-System. - c) ABMNX-System.

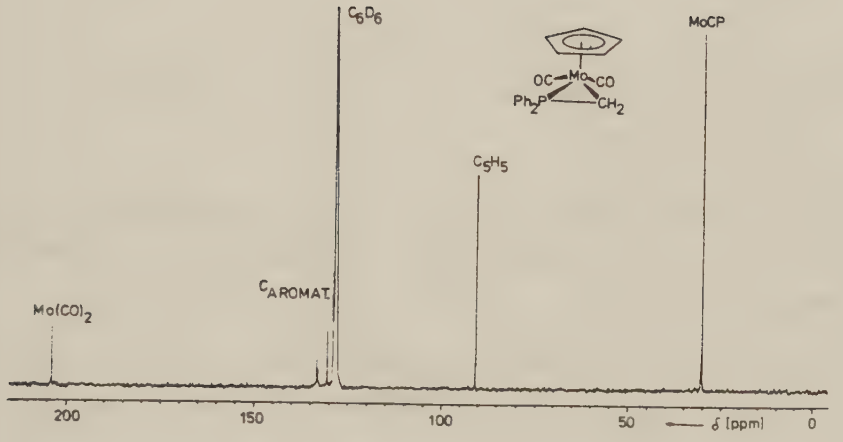


Abb. 6. 100.614 MHz-$^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ (in C_6D_6)

Da bei -80 °C Ligandenumordnungsvorgänge am Metall eingefroren sind, erhält man im ^1H-NMR-Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ das typische Muster eines ABX-Systems für die jetzt diastereotopen Methylenprotonen (vgl. Abb. 5). Ihre unterschiedliche räumliche Orientierung zum Komplexrumpf kommt in der Kopplung mit dem Phosphorkern zum Ausdruck, für die sich die Konstanten $^2J_{H_AP} = -2.25$ Hz und $^2J_{H_BP} = 0.02$ Hz berechnen lassen. Ein Vergleich des dynamischen Verhaltens der Metallacyclopropane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2CH_2}$ (M = Mo, W) mit den strukturverwandten "Pianostuhl"-Komplexen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MLL'$ mit L und L' als zwei einzähnigen bzw. einem zweizähnigen Liganden[107-112] weist auf eine rasche Umwandlung der NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbaren Enantiomeren hin. Die mit Hilfe der EYRING-Gleichung[113]

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \exp(-\Delta G^{\neq}/RT) \qquad (7)$$

(k_B = Boltzmann-Konstante [$J \cdot K^{-1}$]; h = Planckssches Wirkungsquantum [J·s]; R = Gaskonstante [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$]; T = absolute Temperatur [K])

aus der Koaleszenztemperatur der Methylenresonanzen für eine Racemisierung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ berechnete Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq} = 53.9$ kJ·mol^{-1} ($\Delta\nu = 44$ Hz, $T_c = 263$ K)[107,108] entspricht den $\Delta G^{\neq}$-Werten für die Rotation "side-on"-gebundener Olefine in ähnlich gebauten Metallkomplexen[116]. In diesem Zusammenhang erscheint unter Berücksichtigung des oben erwähnten stark verkürzten P-C-Abstands eine Betrachtung der Phosphinomethanideinheit als Heteroolefin $R_2P{=}CH_2$, das um die "Koordinationsachse"rotiert und bei Raumtemperatur zu isochronen M-CH_2-Protonen führt, als besonders plausibel.

Die Ringprotonen in den Metallacyclobutanen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MPPh_2CH_2CH_2}$ (M = Mo, W, m = 2; M = Fe, m = 1) geben zusammen mit dem ^{31}P-Kern Anlaß zu einem, verglichen mit den entsprechenden Mangan- und Rhenium-Systemen[43], komplizierten ABMNX-Spinsystem[118]. Die bei relativ niedrigem Feld auftretenden P-CH_2-Protonen von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2CH_2}$ (vgl. Abb. 7) zeigen ein Pseudoquartett mit einer vicinalen Kopplungskonstanten von $^3J_{HH} = 8.5$ Hz. Bei den Molybda- bzw. Wolframa-[55] und Ferracyclopentanen[55] sind die ^{1}H-NMR-Spektren wegen zu geringer Unterschiede in den chemischen Verschiebungen

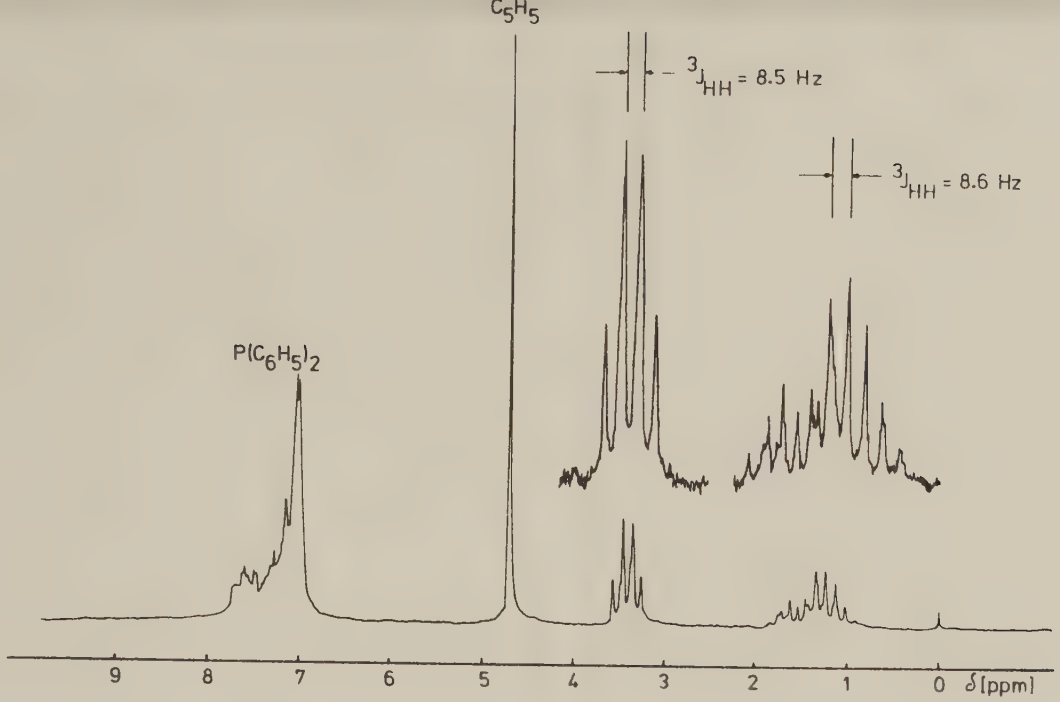


Abb. 7. ^{1}H-NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_2}$ mit Kopplungskonstanten

und komplexer Kopplungsverhältnisse wenig aussagekräftig. Einen deutlichen Hinweis auf die Cyclisierung stellt jedoch die Hochfeldverschiebung der C_5H_5-Resonanzen in den Spektren von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mo, W, m = 2, n = 2, 3; M = Fe, m = 1, n = 2, 3) im Vergleich zu den offenkettigen, halogenhaltigen Edukten $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ dar (vgl. Tab. 5).

In den cyclischen Sulfinatokomplexen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = Fe, m = 1, n = 3[55]) wird dieser Effekt durch das elektronegative SO_2-Molekül wieder rückgängig gemacht.

In den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren der η^5-cyclopentadienylhaltigen Metallacycloalkane tritt jeweils ein Singulett auf, das gegenüber den ^{31}P-Resonanzen der entsprechenden halogenhaltigen Edukte nach tiefem Feld verschoben ist (vgl. Tab. 6). Durch den Einbau des SO_2-Moleküls erfahren die ^{31}P-Signale in den Heterocyclen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_2SO_2}$ (n = 2, 3) eine signifikant von der Ringgliederzahl abhängige Verschiebung.

1.5 Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$

Die Röntgenstrukturanalyse von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ bestätigt das Vorliegen eines dreigliedrigen Metallacyclus (vgl. Abb. 8). Da diese Verbindung in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, enthält die Elementarzelle beide Enantiomere. Der Dreiring weist die für alle Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoLL'$ charakteristische quasi-quadratisch pyramidale Koordination des Mo-Atoms auf. Zusätzlich

Tab. 6. Chemische Verschiebungen δ [ppm] in den $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ und der Phosphametallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)}_n$ (M = Mo, m = 2, n = 1 - 3; M = W, m = 2, n = 1, 2; M = Fe, m = 1, n = 2) sowie der cyclischen Sulfinatokomplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_nSO_2}$ (n = 2, 3) (in $CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2CH_2Cl$	18.5 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2(CH_2)_2Cl$	35.9 (s)[a]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2(CH_2)_2Cl$	10.8 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)BrFePPh_2(CH_2)_2Cl$	58.9 (s)[a]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClMoPPh_2(CH_2)_3Cl$	41.1 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$	1.3 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{WPPh_2CH_2}$	30.1 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_2}$	57.6 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{WPPh_2(CH_2)_2}$	44.5 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FePPh_2(CH_2)_2}$	74.1 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_3}$	92.3 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_2SO_2}$	85.6 (s)
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_3SO_2}$	27.7 (s)

a) In Toluol.

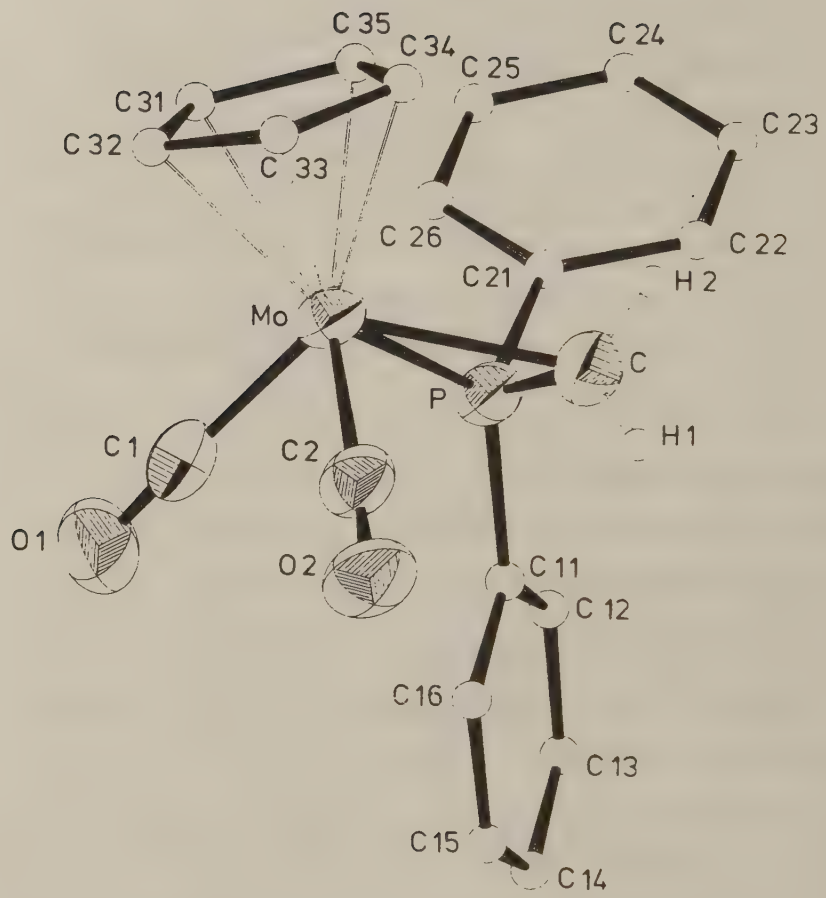
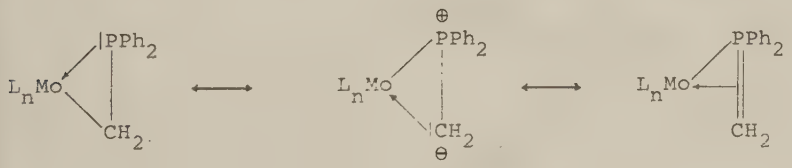


Abb. 8. ORTEP-Bild des Phosphamolybdacyclopropans $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

befindet sich in apikaler Position der Cyclopentadienyl-Ligand[67,92,117,119-122]. Der Ph_2P-CH_2-Rest ist "side-on" an das Koordinationszentrum gebunden (vgl. Abb. 9). Das Molybdänatom liegt zwischen den untereinander einen Interplanarwinkel von 2.9° bildenden Ebenen des Cyclopentadienylrings und der durch C(1), C(2), P und C aufgespannten Ausgleichsfläche. Der Abstand zur Ebene des Cyclopentadienylrings beträgt 203 pm.

Im Vergleich zu dem schon bekannten Komplex $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mo(\eta^2\text{-}CH_2SCH_3)$[92] sind die Mo-C-Abstände der cis-ständigen Carbonyl-Liganden um 6 pm verlängert, die C-O-Distanzen entsprechend um 4 pm verkürzt, was sich durch das gegenüber dem Schwefel bessere π-Akzeptorverhalten von Phosphor erklären läßt (vgl. Tab. 7). Dieser Befund wird auch in den IR-Spektren bezüglich der Lage von ν(C≡O) bestätigt.

Hinsichtlich der in der Literatur erwähnten $\overline{M\text{-}P\text{-}C}$-Dreiringsysteme[52,57-64] ist in Übereinstimmung mit der P-C-Bindungsverkürzung eine Bevorzugung von Grenzstruktur C zu erkennen. So weist $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2C}H_2$ einen P-C-Abstand von 174 pm auf, der gegenüber demjenigen im vor kurzem beschriebenen $(OC)_4\overline{MnPPh_2C}H_2$[52] noch weiter in Richtung einer P-C-Doppelbindung verkürzt ist.



A B C

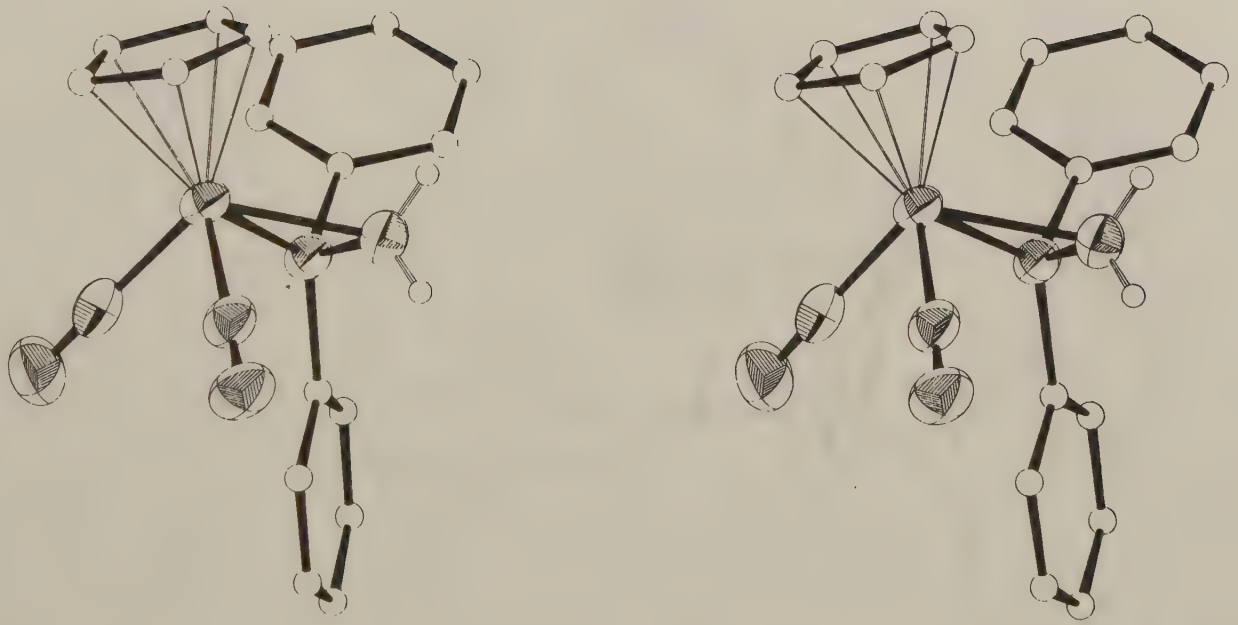


Abb. 9. ORTEP-Bild eines Stereopaars von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 7. Bindungslängen [pm] und Winkel [Grad] im Phosphamolybdacyclopropan $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 8. Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mo-P	236.4(1)	Mo-C(35)	234.4(4)
Mo-C	231.1(4)	P-C	174.3(4)
Mo-C(1)	197.9(5)	P-C(11)	182.1(3)
Mo-C(2)	196.8(4)	P-C(21)	181.0(4)
Mo-C(31)	232.9(4)	C(1)-O(1)	114.6(5)
Mo-C(32)	234.1(4)	C(2)-O(2)	114.7(4)
Mo-C(33)	237.4(4)	C-H(1)	90(4)
Mo-C(34)	238.7(4)	C-H(2)	96(4)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
P-Mo-C	43.8(1)	C-P-C(21)	114.5(2)
P-Mo-C(1)	84.5(1)	C(11)-P-C(21)	107.3(2)
P-Mo-C(2)	101.7(1)	Mo-C-P	69.7(1)
C-Mo-C(1)	117.3(2)	Mo-C-H(1)	123(2)
C-Mo-C(2)	79.6(2)	Mo-C-H(2)	113(2)
C(1)-Mo-C(2)	80.2(2)	P-C-H(1)	121(2)
Mo-P-C	66.5(1)	P-C-H(2)	118(2)
Mo-P-C(11)	126.0(1)	H(1)-C-H(2)	108(3)
Mo-P-C(21)	122.1(1)	Mo-C(1)-O(1)	177.9(4)
C-P-C(11)	112.9(2)	Mo-C(2)-O(2)	178.3(4)

Eine Ausnahme in der Reihe der M-P-C-Dreiringe bildet das eher mit Grenzform A in Einklang zu bringende Phosphairidacyclopropan[59] mit einer P-C-Entfernung von 190 pm. Die Begünstigung von Grenzstruktur C in $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2CH_2$ wird außerdem durch den erheblich verlängerten Mo-C- und den gleichzeitig verkürzten Mo-P-Abstand[123] von 231 bzw. 236 pm untermauert. Der P-M-C-Winkel weicht entsprechend der P-C-Bindungsverkürzung deutlich vom 60°-Winkel des regulären Dreiecks ab. Der sehr kleine Winkel von 43.8° am Molybdän führt zu einer gleichzeitigen Aufweitung des Winkels zwischen den beiden cis-Carbonyl-Liganden.

2. Versuche zur Darstellung neuartiger, optisch aktiver Ferra- und Molybdacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße

Die Entwicklung hochselektiver Katalysatoren für asymmetrische Synthesen stellt einen bedeutenden Fortschritt auf dem Gebiet der homogenen Katalyse in den letzten 15 Jahren dar[123]. Neben der Codimerisierung von Olefinen an optisch aktiven Nickel-Katalysatoren, die durch C-C-Bindungsknüpfung zu chiralen Kohlenstoffatomen führt[124], stehen vor allem die asymmetrische Hydroformylierung[125,126] und Hydrierung[13,17,127-129] prochiraler Olefine mit modifizierten WILKINSON-Katalysatoren[130] im Brennpunkt zahlreicher Untersuchungen. In entsprechenden Rhodiumkomplexen werden als Cokatalysatoren optisch aktive Phosphan-Liganden, die entweder am P-Atom selbst oder in Substituenten am P-Atom die chirale Information enthal-

ten[127,131-134], verwendet. Diese Homogenkatalysatoren ermöglichen insbesondere asymmetrische Aminosäuresynthesen mit einer enzymatischen Systemen nahezu vergleichbaren Stereoselektivität[135,136]. In der kommerziellen Produktion von L-DOPA (3,4-Dihydroxyphenylalanin), eines Pharmakons gegen die Parkinsonsche Krankheit, ist die hohe praktische Bedeutung der asymmetrischen Homogenhydrierung zu erkennen[16].

Im Katalyse-Cyclus der Homogenhydrierung an Rhodiumkomplexen[17] werden zusätzlich zu den optisch aktiven Zentren im P-Liganden chirale Konfigurationen am Metallatom selbst gebildet[137]. Seit 1969 werden stereochemische Eigenschaften entsprechender diastereomerer Verbindungen an Modellsystemen des Typs (η^5-$C_5H_5(OC)_mMLL'$ (LL' = zweizähniger P-Chelatligand), in denen das Übergangsmetall gleichzeitig als Chiralitätszentrum fungiert, vor allem von BRUNNER eingehend untersucht[14,68,137]. Inzwischen sind von fast allen Übergangsmetallen optisch aktive Spezies bekannt, wobei in einigen Fällen durch Röntgenstrukturanalyse auch die absolute Konfiguration am Metallatom ermittelt werden konnte[138,139]. Allerdings sind chirale Metallacyclen bisher kaum in der Literatur beschrieben[140,141]. Deshalb erschien es von besonderem Interesse, die für den Zugang von PPh_2-haltigen Heterocyclen erfolgreiche Synthese-Methode (vgl. Kap. 1.2) zur Darstellung optisch aktiver Ferra- bzw. Molybdacycloalkane heranzuziehen.

2.1 Darstellung der chiralen Phosphan-Liganden $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3), $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}OMen$ (OMen = Mentholat) und der Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3)

Die Synthese der zur Bildung diastereomerer Metallkomplexe notwendigen, asymmetrischen Phosphan-Liganden $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3) gelingt durch Einwirkung von $(H_3C)PhPLi$[142] auf α,ω-Dichloralkane in einem THF/Ether-Gemisch bei 0 °C[143].

$$(H_3C)PhPLi + Cl\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl \xrightarrow[-\ LiCl]{THF/Et_2O} (H_3C)PhP(CH_2)_nCl \quad (n = 2, 3) \qquad (7)$$

Die neuartigen, bifunktionellen P-Liganden fallen als sehr oxidationsempfindliche, farblose Öle an, die sich im Hochvakuum nur unter Quarternisierung destillieren lassen. Ihre chemischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten entsprechen weitgehend den PPh_2-haltigen Homologen[144]. Da im Vergleich mit verwandten Stickstoffverbindungen die Inversion des Phosphors erst bei höheren Temperaturen eintritt[131], sind aufgrund der Darstellungsmethode (vgl. Gl.7) für $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ racemische Gemische zu erwarten. Dagegen liefert die Umsetzung von aus natürlichem $(-)_D$-Menthol leicht zugänglichem Chlormethyl(menthyl)ether[145] mit Lithiumdiphenylphosphid in THF das bislang unbekannte Phosphan $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}OMen$ (OMen = Mentholat) als enantiomerenreines, farbloses Öl.

$$Ph_2PLi + Cl\text{-}CH_2\text{-}OMen \xrightarrow[-\ LiCl]{THF,\ 0\ ^{\circ}C} Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}OMen \quad (8)$$

Die Komplexierung an prochiralen Verbindungen des Typs $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_{m+1}MBr$ (M = Fe, m = 1; M = Mo, m = 2) sollte eine nähere Charakterisierung des optisch aktiven Liganden gestatten; unter den zur CO-Substitution erforderlichen Reaktionsbedingungen konnten jedoch Nebenreaktionen (Racemisierung, Mehrfachsubstitution) nicht völlig ausgeschlossen werden, so daß die Versuche kein verwertbares Ergebnis erbrachten. Insbesondere ergaben die ^{1}H-NMR-Spektren keinen Hinweis auf die Bildung der erwarteten Diastereomeren $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMPPh_2\text{-}CH_2\text{-}OMen$.

Die zur reduktiven Cycloeliminierung mit Natriumamalgam erforderlichen "Intermediate" gewinnt man durch Umsetzung der asymmetrischen Phosphane $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ mit $\eta^5\text{-}C_5H_5(OC)_{m+1}MBr$:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_{m+1}MBr + (H_3C)PhP(CH_2)_nCl \xrightarrow{-\ CO} (\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{M}}P(CH_3Ph(CH_2)_nCl \quad (9)$$

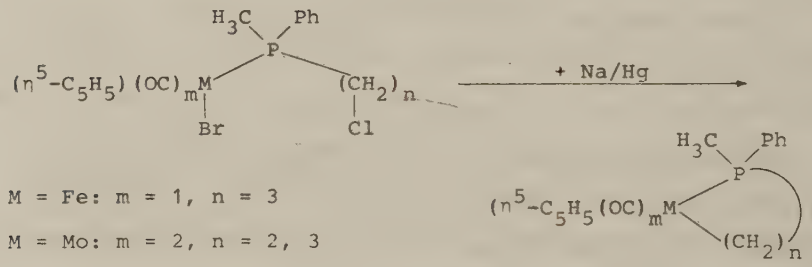
M = Fe: m = 1, n = 3

M = Mo: m = 2, n = 2, 3

Die hochviskosen, dunkelgrünen (Fe) bzw. roten (Mo) Verbindungen können in ihren Eigenschaften den PPh_2-haltigen, im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen, Homologen an die Seite gestellt werden.

2.2 Darstellung der diastereomeren Metallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mMP(CH_3)Ph(CH_2)_n$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3)

Entsprechend der Darstellung am Phosphor symmetrisch substituierter Metallacyclen (vgl. Kap. 1.2) erhält man bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Lösungen von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ in THF in mäßigen Ausbeuten die Ferra- bzw. Moylbdacycloalkane als Diastereomerengemische.



(10

M = Fe: m = 1, n = 3

M = Mo: m = 2, n = 2, 3

Die als orangegelbe, zähflüssige Öle erhaltenen Heterocyclen weisen, verglichen mit ihren verwandten PPh_2-haltigen Metallacyclen (vgl. Kap. 1.2), deutlich geringere Thermostabilität auf und sind wesentlich empfindlicher gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. Die in unpolaren organischen Mitteln leicht löslichen Verbindungen unterliegen in halogenierten Kohlenwasserstoffen alsbaldiger Zersetzung.

2.3 Diskussion der spektroskopischen Ergebnisse und Versuche zur Trennung der diastereomeren Metallacyclen

Die Massenspektren der neuartigen Phosphan-Liganden

$(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3) zeigen die Molekülpeaks mit dem für Monochlorverbindungen charakteristischen Isotopenmuster (vgl. Tab. 8). Die beiden asymmetrischen P-Liganden fragmentieren uneinheitlich. So tritt in 2-Chlorethyl(methyl)phenylphosphan ein als Rekombinationsprodukt anzusehendes Bruchstück $[ClPPhCH_3]^+$ 146) als Peak höchster Intensität auf, im 3-Chlorpropylderivat führt dagegen ein chlorfreies $[PPh(CH_3)_2]^+$-Ion zum Basispeak des Massenspektrums.

Von den offenkettigen "Intermediaten" $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3Ph(CH_2)_nCl$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3) konnte nur mit Hilfe der Felddesorptions-Technik ein Molekülpeak erhalten werden. Die ionenstoßinduzierten Massenspektren der diastereomeren Metallacyclen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)}_n$ (vgl. Tab. 9) bestätigen als sinnvolle Ergänzung die für PPh_2-haltige Heterocyclen (vgl. Kap. 1.4) gefundenen Abbauschemata. Analog zu diesen werden carbonyl- und $(CH_2)_n$-freie Fragmente $[C_5H_5MP(CH_3)(C_6H_5)]^+$ als Basispeak erhalten.

In den IR-Spektren der halogenierten Edukte $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3Ph(CH_2)_nCl$ und der Heterocyclen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)}_n$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3) treten hinsichtlich der Lage von $\nu(C\equiv O)$ gegenüber den PPh_2-Homologen geringe Verschiebungen nach niedrigeren Energien auf, deren Ursache die infolge des induktiven Effekts der Methylgruppe erhöhte Basizität des Phosphordonoratoms ist (vgl. Tab. 10 und Abb. 10).

Die Chiralität des asymmetrisch substituierten P-Atoms führt in den ^{1}H-NMR-Spektren von $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3)

Tab. 8. Charakteristische Peaks in den Massenspektren der asymmetrischen Phosphan-Liganden $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3; bez. auf ^{35}Cl). Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200 °C. (m/e, Intensitäten in Klammern, bez. auf den Peak mit I = 100 %)

Fragment	n = 2	n = 3
$[M]^+$	186 (69)	200 (25)
$[M - C_2H_4]^+$	158 (100)	172 (8)
$[M - Cl]^+$		165 (6)
$[M - C_3H_6]^+$		158 (3)
$[M - C_2H_4 - CH_3]^+$	143 (66)	
$[M - C_2H_2 - HCl]^+$		138 (100)
$[M - CH_2Cl]^+$	137 (22)	
$[C_6H_5P(CH_3)H]^+$	124 (79)	
$[C_6H_5P(CH_3)]^+$	123 (32)	123 (45)
$[C_6H_5P{\equiv}CH]^+$	121 (50)	121 (27)
$[C_6H_5PH]^+$	109 (64)	109 (22)
$[C_6H_5CH_2]^+$	91 (38)	91 (72)
$[C_6H_5]^+$	77 (27)	77 (16)

Tab. 9. Massenspektren der diastereomeren Phosphametallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)}_n$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = Fe, m = 1, n = 3; bez. auf ^{98}Mo bzw. ^{56}Fe) bis m/e = 100. Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200 °C. (m/e, Intensitäten in Klammern, bez. auf den Peak mit I = 100 %)

Fragment	$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)}_n$		
	M = Mo: n = 2	n = 3	M = Fe: n = 3
$[M]^+$	370 (19)	384 (21)	314 (36)
$[M - CO]^+$	342 (37)	356 (25)	286 (44)
$[M - 2\ CO]^+$	314 (2)	328 (17)	
$[C_5H_5MP(CH_3)C_6H_5]^+$	286 (100)	286 (100)	244 (100)
$[C_5H_5MPC_6H_5]^+$	271 (81)	271 (56)	229 (2)
$[C_5H_5MC_6H_6]^+$	241 (10)	241 (13)	
$[MPCH_2C_6H_5]^+$			178 (33)
$[MPC_5H_5]^+$			152 (11)
$[C_5H_5M]^+$	163 (9)	163 (10)	121 (16)
$[C_5H_5MP(CH_3)C_6H_5]^{2+}$	143 (24)	143 (23)	
$[MP{\equiv}CH]^+$	142 (18)	142 (16)	100 (12)
$[C_5H_5MPC_6H_5]^{2+}$	135 (15)	135 (9)	
$[C_5H_5MC_6H_5]^{2+}$	121 (4)	121 (16)	
$[C_6H_5P]^+$	108 (1)	108 (13)	

Tab. 10. C≡O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren [cm^{-1}] von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3Ph(CH_2)_nCl$ und $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)}_n$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = Fe, m = 1, n = 3)

Verbindung	ν(C≡O) [cm^{-1}]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoP(CH_3)Ph(CH_2)_2Cl$	1980 sst[a]
	1887 st
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoP(CH_3)Ph(CH_2)_3Cl$	1978 sst[a]
	1886 st
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)BrFeP(CH_3)Ph(CH_2)_3Cl$	1963 sst[b]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoP(CH_3)Ph(CH_2)}_2$	1950 sst[c]
	1874 st
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoP(CH_3)Ph(CH_2)}_3$	1948 sst[c]
	1874 st
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FeP(CH_3)Ph(CH_2)}_3$	1922 sst[c]

[a] In $CHCl_3$. - [b] In CH_2Cl_2/n-Hexan. - [c] In n-Hexan.

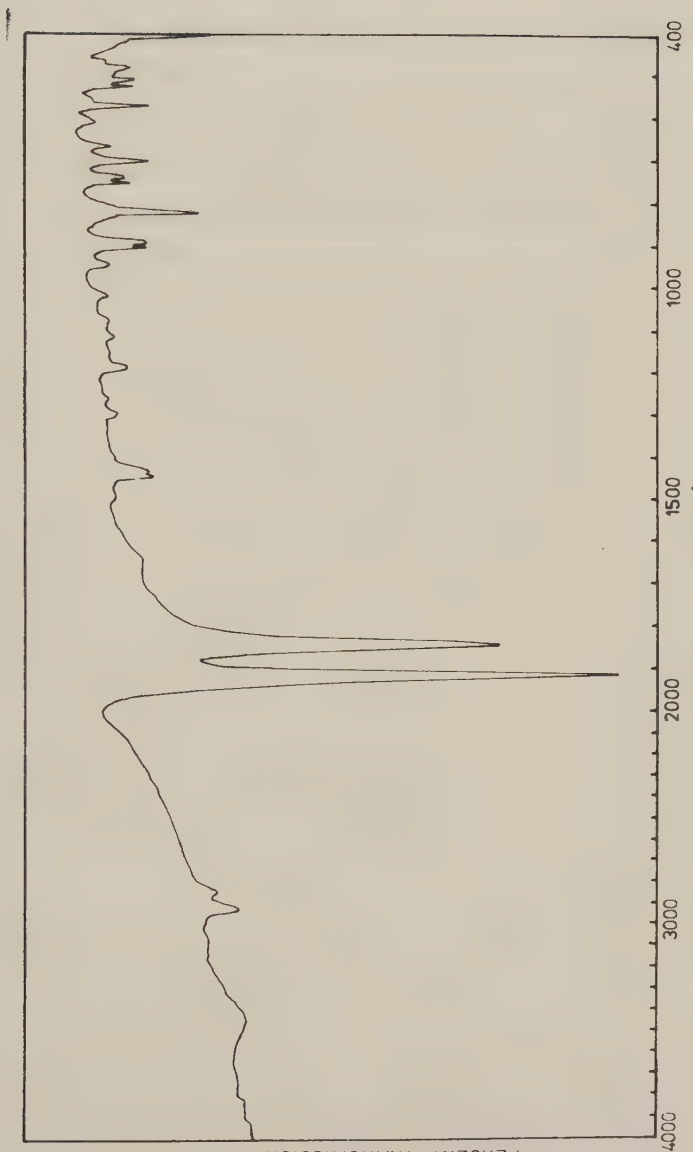


Abb. 10. IR-Spektrum des diastereomeren Phosphamolybdacyclopentans
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoP(CH_3)Ph(CH_2)_3}$ (in KBr) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

zu komplexen Resonanzmustern[147], die sich nur näherungsweise nach den Regeln erster Ordnung analysieren lassen (vgl. Tab. 11). Für die P-Methylprotonen beobachtet man in Analogie zu bekannten tertiären Methylphosphanen[148] jeweils ein Signal, das infolge ^{31}P-Kopplung in ein Dublett aufgespalten ist. Die P-CH_2- und Cl-CH_2-Protonen von $(H_3C)PhP(CH_2)_2Cl$ zeigen die für 1,2-disubstituierte Ethane charakteristische Topologie eines ABMNX-Spinsystems[104] und führen zu miteinander über eine vicinale Kopplungskonstante von $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz konjugierten Multipletts. Im 3-Chlorpropyl-Liganden ergeben die endständigen, geminalen Cl-CH_2-Protonen aufgrund ihrer Nichtäquivalenz[104,147] zwei gegeneinander um 1.7 Hz ($^2J_{HH}$) verschobene Tripletts (Kopplung mit den benachbarten CH_2-Protonen $^3J_{HH}$ = 4.5 Hz) im für Monochloralkane typischen Bereich[144] (vgl. Abb. 11). Im ^{1}H-NMR-Spektrum des optisch aktiven Phosphans Ph_2P-CH_2-OMen befinden sich die chemischen Verschiebungen der Menthylprotonen, deren Zuordnung nur mit Hilfe besonderer NMR-Techniken gelingt[149], im erwarteten Bereich. Die drei chiralen C-Atome (vgl. Abb. 12) bedingen nichtäquivalente bzw. diastereotope Protonen H_A und H_B in der P-CH_2-Gruppe, die zusammen mit dem ^{31}P-Kern zu einem ABX-Muster[150] führen (vgl. Tab. 11).

Aus den ^{1}H-NMR-Spektren der Metallacyclen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)P(CH_2)}_n$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3) (vgl. Tab. 12 und Abb. 13) ergibt sich ein deutlicher Hinweis auf bei der reduktiven Cyclisierung aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ entstandene Diastereomerengemische (vgl. Gl.10). Die beiden Möglichkeiten zur Orientierung der P-Methylgruppe bezüglich des chiralen Komplexrumpfes

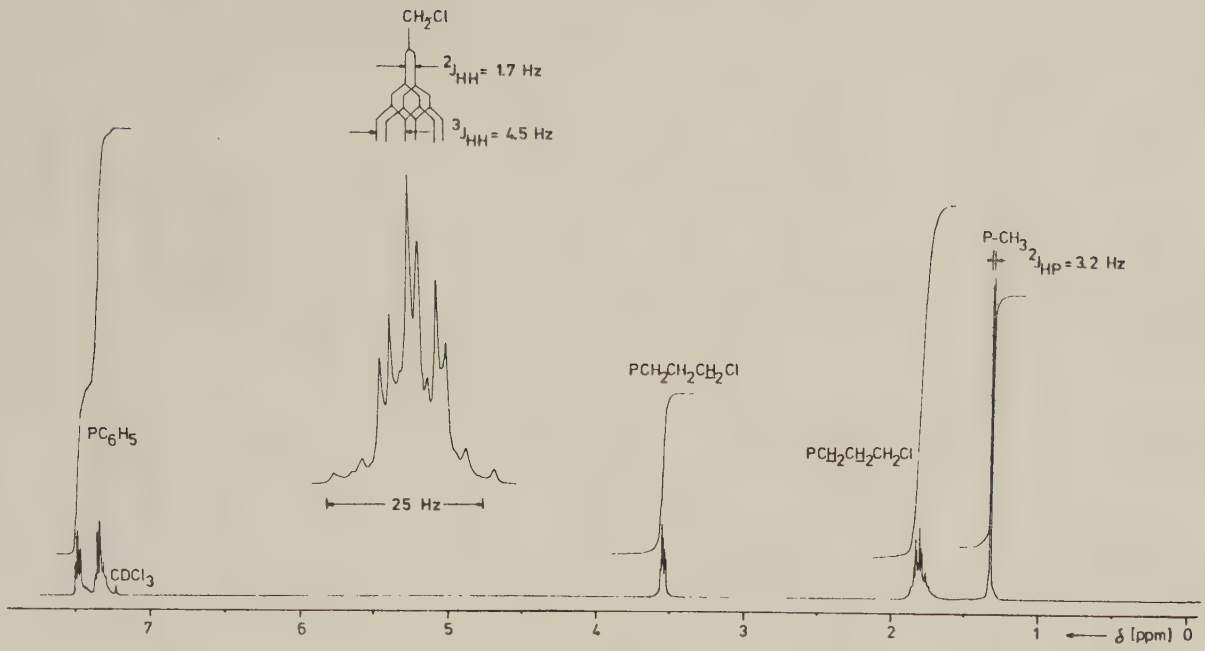


Abb. 11. 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von $(H_3C)PhP(CH_2)_3Cl$ (in $CDCl_3$)

Tab. 11 Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz] in den ^{1}H-NMR-Spektren der asymmetrischen Phosphan-Liganden $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3) und $Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}OMen$ (OMen = Mentholat; in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(H_3C)PhP(CH_2)_2Cl$	1.33 (d)	PCH_3	$^2J_{HP}$ = 2.8
	2.02 - 2.25 (m)	$PC\underline{H}_2CH_2Cl$	$^3J_{HH}$ = 7.8[a]
	3.36 - 3.65 (m)	$PCH_2C\underline{H}_2Cl$	$^3J_{HH}$ = 7.8[a]
	7.25 - 7.58 (m)	PC_6H_5	
$(H_3C)PhP(CH_2)_3Cl$	1.31 (d)	PCH_3	$^2J_{HP}$ = 3.2[b]
	1.73 - 1.84 (m)	$PC\underline{H}_2C\underline{H}_2$	
	3.45 - 3.61 (d,t)	$CH_2C\underline{H}_2Cl$	$^2J_{HH}$ = 1.7[b]
			$^3J_{HH}$ = 4.5[b]
	7.24 - 7.56 (m)	PC_6H_5	
$Ph_2P\text{-}CH_2\text{-}OMen$	0.61 - 3.32 (m)	$C_{10}H_{19}$[c]	
	4.05 (m)	$PC\underline{H}_A\underline{H}_B$	$^2J_{H_AP}$ = 5.10[d]
	4.37 (m)	$PCH_A\underline{H}_B$	$^2J_{H_BP}$ = 5.10[d]
			$^2J_{H_AH_B}$ = 11.28[d]
	7.22 - 7.59 (m)	$P(C_6H_5)_2$	

a) Berechnet für ein ABMNX-System. - b) 400 MHz-Spektrum. - c) Vgl. Abb. 12. - d) Berechnet für ein ABX-System.

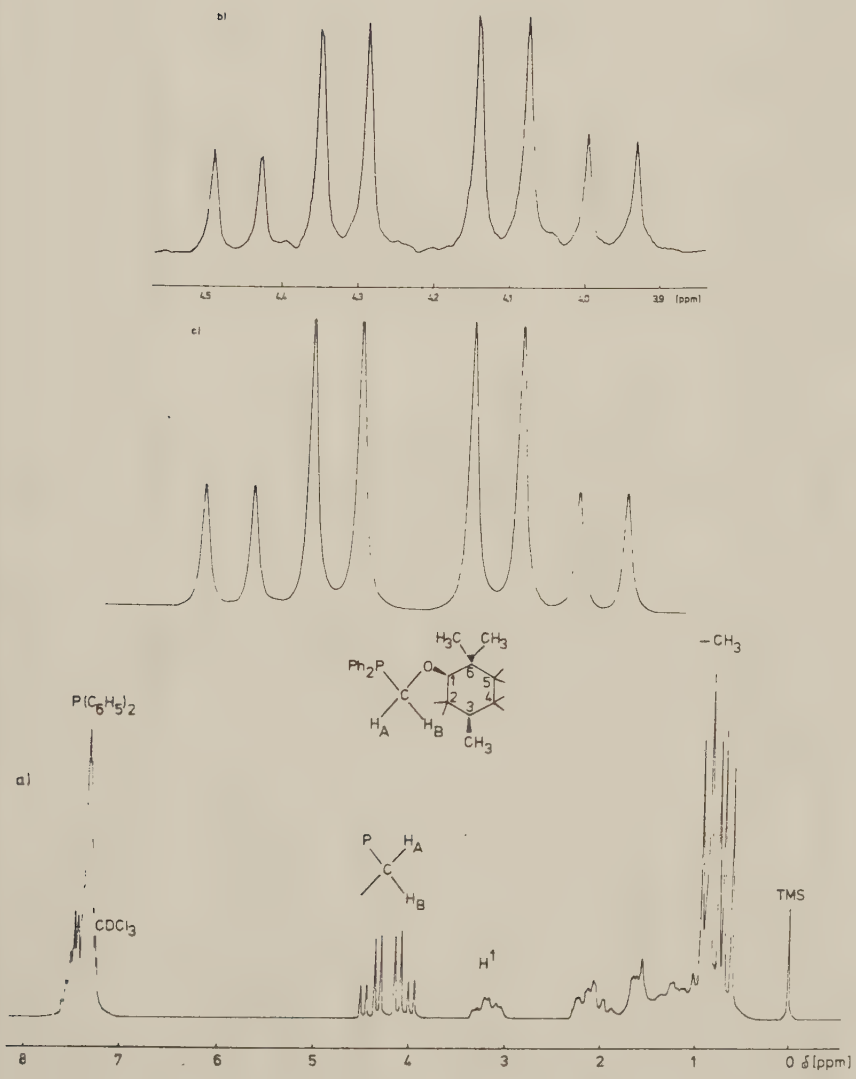


Abb. 12. a) ^{1}H-NMR-Spektrum von Ph_2P-CH_2-OMen (in $CDCl_3$). - b) Vergrößerter Ausschnitt im Bereich der $P-CH_2-O$-Protonen. - c) Entsprechendes computersimuliertes Spektrum

Tab. 12. Charakteristische Signale in den ^{1}H-NMR-Spektren von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS) und der diastereomeren Phosphametallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3Ph(CH_2)}_n$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = Fe, m = 1, n = 3; in C_6D_6, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoP(CH_3Ph(CH_2)_2Cl$	2.03 (d)	PCH_3	$^2J_{HP}$ = 8.8
	5.34 (d)	C_5H_5	$^3J_{HP}$ = 1.0
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoP(CH_3)Ph(CH_2)_3Cl$	1.97 (d)	PCH_3	$^2J_{HP}$ = 8.8
	5.31 (d)	C_5H_5	$^3J_{HP}$ = 1.3
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)BrFeP(CH_3)Ph(CH_2)_3Cl$	1.72 (d)	PCH_3	$^2J_{HP}$ = 10.0[a]
	2.10 (d)	PCH_3	$^2J_{HP}$ = 9.0[a]
	4.38 (d)	C_5H_5	$^3J_{HP}$ = 1.5

Fortsetzung von Tab. 12.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoP(CH_3)Ph(CH_2)}_2$	0.78 - 1.56 (m)	$MoCH_2CH_2$	
	1.26 (d)	PCH_3	$^2J_{HP} = 9.8$
	1.38 (d)	PCH_3	$^2J_{HP} = 9.8$
	2.94 - 3.16 (m)	PCH_2CH_2	
	4.70 (s)	C_5H_5	
	4.82 (s)	C_5H_5	
	6.97 - 7.27 (m)	PC_6H_5	
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoP(CH_3)Ph(CH_2)}_3$	1.28 - 2.45 (m)	$MoCH_2CH_2CH_2$	
	1.33 (d)	PCH_3	$^2J_{HP} = 8.8$
	1.41 (d)	PCH_3	$^2J_{HP} = 8.7$
	4.50 (s)	C_5H_5	
	4.70 (s)	C_5H_5	
	6.98 - 7.46 (m)	PC_6H_5	

Fortsetzung von Tab. 12.

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Kopplungskonstanten J [Hz]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FeP(CH_3)Ph(CH_2)_3}$	1.19 (d)	PCH_3	$^2J_{HP} = 8.8$
	1.41 (d)	PCH_3	$^2J_{HP} = 8.8$
	1.30 - 2.12 (m)	$FeCH_2CH_2CH_2$	
	3.99 (d)	C_5H_5	$^3J_{HP} = 1.2$
	4.20 (d)	C_5H_5	$^3J_{HP} = 1.2$
	7.05 - 7.65 (m)	PC_6H_5	

a) Diastereomere (vgl. Lit.[69]).

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mM$ (M = Fe, m = 1: pseudotetraedrisch; M = Mo, m = 2: pseudoquadratisch-pyramidal) werden durch jeweils zwei Dubletts unterschiedlicher chemischer Verschiebung hervorgehoben (vgl. Tab. 12 und Abb. 13). Die Signale weisen im Spektrum von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FeP(CH_3)Ph(CH_2)_3}$ nahezu gleiche, bei den Molybdacycloalkanen dagegen stark unterschiedliche (ca. 1:4) Intensitäten auf. Entsprechende Intensitätsverhältnisse, die ein Maß für die bei der Umsetzung (vgl. Gl.10) gebildeten Mengen an Diastereomerenpaaren angeben[102], spiegeln die gegenüber den "Intermediaten" hochfeldverschobenen Cyclopentadienylprotonen-Resonanzen wieder (vgl. Kap. 1.4).

In Tab. 13 sind die chemischen Verschiebungen der ^{1}H-entkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren von $Ph_2P(CH_2)_nCl$, $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ und der Metallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)_n}$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3) einander vergleichend gegenübergestellt. Der Austausch eines Phenyl- durch den elektronenschiebenden Methylrest in den Phosphanen führt zu signifikant nach höherem Feld verschobenen ^{31}P-Signalen. Entgegengesetzte Verhältnisse findet man bei Koordination des Phosphors an das Metallatom, die sich in einer deutlichen Tieffeldverschiebung, deren Tendenz bei der Cyclisierung noch verstärkt wird, auswirkt. Gleichzeitig beobachtet man entsprechend den in den Diastereomeren energetisch verschiedenen ^{31}P-Kernen jeweils zwei bis zu 5.2 ppm auseinanderliegende Resonanzsignale.

Versuche zur Trennung der Diastereomerengemische von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)_n}$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3) in die optischen Isomerenpaare, deren physi-

Tab. 13. Chemische Verschiebungen δ [ppm] in den $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von $Ph_2P(CH_2)_nCl$, $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ und der diastereomeren Phosphametallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)}_n$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = Fe, m = 1, n = 3; in $CHCl_3$, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ [ppm]		Δδ [ppm]	
	n = 2	n = 3	n = 2	n = 3
$Ph_2P(CH_2)_nCl$	- 20.0[144]	- 17.5[144]		
$(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$	- 37.9	- 36.3		
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$	19.9/21.9	20.8/22.1	2.0	1.3
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)BrFeP(CH_3)Ph(CH_2)_3Cl$		45.5/47.7		2.2
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoP(CH_3)Ph(CH_2)}_n$	26.7/28.0	69.8/72.9	1.3	3.1
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FeP(CH_3)Ph(CH_2)}_3$		85.3/90.5		5.2

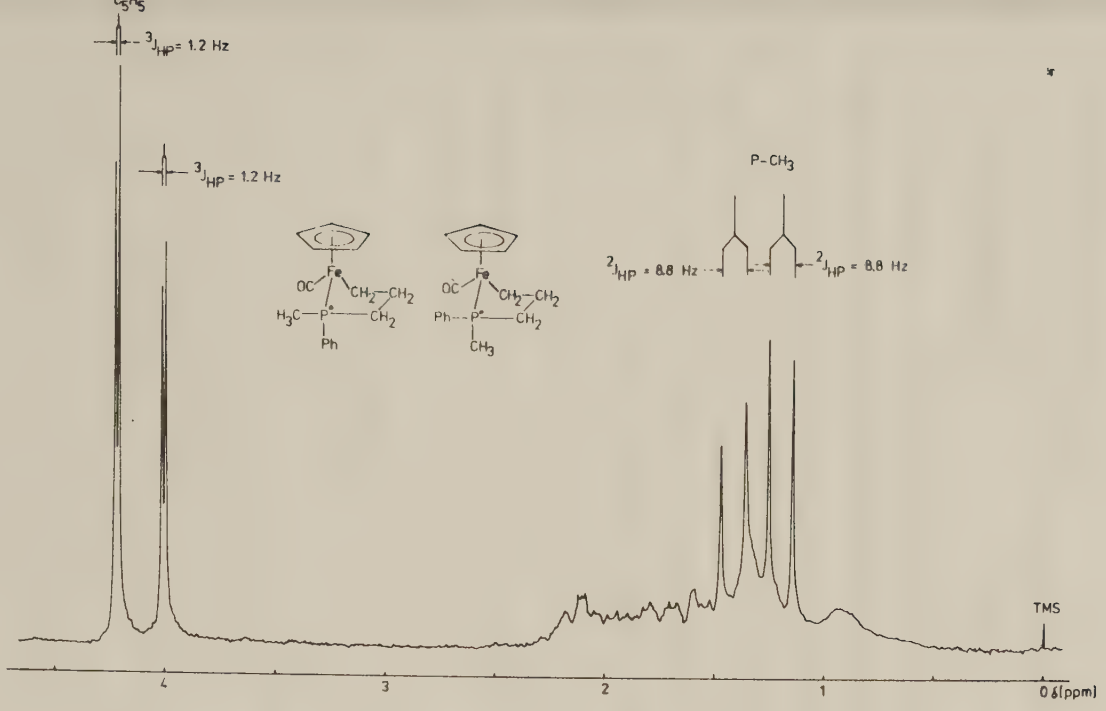


Abb. 13. Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum des diastereomeren Ferracyclopentans $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)\overline{FeP(CH_3)Ph(CH_2)_3}$ (in C_6D_6)

kalisch unterschiedlichen Eigenschaften in den NMR-Spektren eindeutig zum Ausdruck kommen, wurden nach bekannten Methoden unternommen. Es konnten jedoch in allen drei Fällen weder durch fraktionierte Kristallisation[145,151] noch durch Normal- und Mitteldruckchromatographie[152] an Kieselgel bzw. Aluminiumoxid verwertbare Resultate erzielt werden, was auf die insbesondere bei den molybdänhaltigen Heterocyclen erniedrigte Konfigurationsstabilität des chiralen Komplexrumpfes[108,145] bzw. auf zu geringe Löslichkeitsdifferenzen der Metallacyclen zurückzuführen ist.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1 Arbeitsmethodik

Die Reduktion zu dem hochempfindlichen anionischen Komplex $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$ und dessen Umsetzungen mit Elektrophilen erfolgten unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases diente eine Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel[153]. Alle übrigen Reaktionen wurden unter N_2-Atmosphäre in getrockneten (Natrium, $LiAlH_4$, Molekularsieb), frisch destillierten N_2-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Schwefeldioxid wurde mit P_4O_{10}, Molekularsieb sowie konz. H_2SO_4 getrocknet und gereinigt.

1.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Molybdän- und Wolframcarbonyl wurden nach bekannten Hochdrucksynthesen dargestellt und durch Sublimation gereinigt. $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeBr$ ist aus $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Fe]_2$ und Br_2 in $CHCl_3$ zugänglich[154]. $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ bilden sich bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MH$ (M = Mo, W) mit CCl_4[155] bzw. mit N-Bromsuccinimid in Aceton[156]. Die Phosphane Ph_2PH[157] und $(H_3C)PhPH$[158] können durch Einwirkung von Lithium auf Ph_3P

bzw. $(H_3C)PhPH$[159] in THF und anschließender Hydrolyse gewonnen werden. Die als Liganden eingesetzten bifunktionellen ω-Chloralkylphosphane $Ph_2P-(CH_2)_n-Cl$ (n = 1 - 3) entstehen bei der Reaktion von $LiPPh_2$ mit α,ω-Dichloralkanen in THF/Ether-Gemischen[142,144]. Chlormenthyl(methylether) gewinnt man aus natürlichem $(-)_D$-Menthol durch Umsetzung mit Paraformaldehyd und trockenem Chlorwasserstoff[145].

1.3 Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff diente ein vollautomatisches Mikroelementaranalysegerät, Modell 1104, der Fa. CARLO ERBA. Die Chlorwerte lassen sich durch Titration mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon ermitteln[160]. Zur Schwefelanalyse wurde nach SCHÖNIGER[161] aufgeschlossen und das Sulfat mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert[162]. Die Metallbestimmungen erfolgten durch Atomabsorptionsspektroskopie (Spektralphotometer der Fa. PERKIN ELMER, Modell 4000).

1.4 Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: BECKMAN IR 12 und Spektrometer IFS 113 c der Fa. BRUKER. - Massenspektren: VARIAN MAT 711 A. - ^1H-NMR-Spektren: BRUKER WP 80, WH 90 und Cryospec WM 400 (int. Standard TMS). - $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren: BRUKER Cryospec WM 400 (Meßfrequenz 100.614 MHz). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: BRUKER WP 80 (Meßfrequenz 32.39 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphor-

säure/D_2O). - Mitteldruckchromatographie: Pumpe der Fa. CFG, Modell Duramat, Lobar-Fertigsäulen Größe B (310/25) LiChroprep Si 60 (40 - 63 µm) der Fa. MERCK, UV-Detektor Typ 6 mit Multiplexer 1133 und Schreiber UA 5 der Fa. ISCO. - Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. ENRAF-NONIUS (Graphitmonochromator, monochromatische Mo-K_α-Strahlung).

2. Verbesserte Darstellung von Bromodicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)diphenylphosphanmolybdän $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2H$[84]

4.25 g (13.1 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBr$ werden in 150 ml Toluol gelöst und mit 2.45 g (13.1 mmol) PPh_2H versetzt. Man erhitzt das Gemisch unter kräftigem Rühren schnell auf 80 °C, läßt nach 3 h auf 20 °C abkühlen und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird in 50 ml Aceton aufgenommen, die Lösung mit gleichen Teilen wasserfreiem Na_2SO_4 und Aktivkohle 1/2 h gerührt und filtriert (D4). Aus dem i. Vak. auf ca. 20 ml eingeengten Filtrat erhält man durch Fällen mit wenig H_2O feinkristallines, analysenreines $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2H$. Ausb. 5.09 g (81 %) (Lit.[84] 42 %). Smp. 169 °C (Lit.[84] 172 °C). - IR ($CHCl_3$: 1981 sst, 1890 cm^{-1}, st (C≡O) [Lit.[84] (CH_2Cl_2): 1971.5; 1879.5]. - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 5.30 (C_5H_5); 7.13 (d, J_{HP} = 372.9 Hz; PH) 7.42 - 7.48 [m, $P(C_6H_5)_2$] [Lit.[84] ($CDCl_3$): 5.27; 7.13 (d, 375); 7.39 (m)]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR (Toluol): δ = 30.0 (s).

$C_{19}H_{16}BrMoO_2P$ (483.16) Ber. C 47.23 H 3.34 Mo 19.86
Gef. C 47.42 H 4.25 Mo 19.37

3. Dinatrium-dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)diphenylphosphidomolybdat (-I) $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$

Eine Lösung von 400.0 mg (0.83 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2H$ in 80 ml THF wird mit einem ca. fünfzigfachen Überschuß von fein verteiltem Natrium (938.0 mg, 40.8 mmol) versetzt. Nach 1 - 2 h Rühren (die Reaktion sollte trotz gut erkennbarer Farbveränderungen IR-spektroskopisch kontrolliert werden!), wird von den ungelösten Bestandteilen abfiltriert (D4) und das Solvens i. Vak. entfernt. Nach dem Trocknen des braungelben Rückstandes bei 40 °C i. Hochvak. erhält man gegenüber Luft und Feuchtigkeit hochempfindliches $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$. Ausb. 330.1 mg (89 %). Zers.-P. 169 °C. - Leitfähigkeit (THF, 20 °C): $V = 193.2\ l \cdot mol^{-1}$; $\mu = 7.06\ cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$. - IR (THF): 1804 st, 1704 cm^{-1}, sst (C≡O). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR (THF): $\delta = 58.5$ (s).

$C_{19}H_{15}MoNa_2O_2P$ (448.03)

Ber.	C 50.91	H 3.37	Mo 21.40	Na 10.26
Gef.	C 51.09	H 3.58	Mo 20.92	Na 10.78

4. Dicarbonyl(η^5-cyclopentadienyl)methyl(methyldiphenylphosphan)-molybdän $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2H_3CMoPPh_2CH_3$

Eine Lösung von $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$, frisch dargestellt aus 120.0 mg (0.25 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2H$ und 275.0 mg (11.96 mmol) Natrium in 30 ml THF, tropft man bei 25 °C zu einer solchen aus 132.8 mg (1.05 mmol) Dimethylsulfat in 50 ml n-Hexan. Nach 2 h Rühren wird die Lösung i. Vak. zur Trockene ein-

geengt und der Rückstand dreimal mit je 10 ml n-Hexan extrahiert. Mitteldruckchromatographische Aufarbeitung (Eluiermittel n-Hexan/Ether 4:1) liefert $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2H_3CMoPPh_2CH_3$ als hellgelbes Öl. Ausb. 43.9 mg (40.6 %). - ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 0.81 (d, $^3J_{HP}$ = 2.6 Hz; $PMoCH_3$); 1.75 (d, $^2J_{HP}$ = 7.0 Hz; PCH_3, cis-Isomer); 1.84 (d, $^2J_{HP}$ = 7.0 Hz; PCH_3, trans-Isomer); 4.45 (d, $^3J_{HP}$ = 1.5 Hz; C_5H_5, trans-Isomer); 4.71 (d, $^3J_{HP}$ = 0.7 Hz; cis-Isomer); 7.02 - 7.52 [m, $P(C_6H_5)_2$]. - $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CHCl_3$): δ = 16.1(s). - MS (70 eV): m/e = 434 (6.5 %, M^+, bez. auf ^{98}Mo), 420 (9, M - CH_2), 406 (5, M - 2 CH_2), 390 (22, M - CH_4 - CO), 362 (47, M - CH_4 - 2 CO), 346 (33, M - 2 CH_4 - 2 CO), 271 (27, C_5H_5MoPPh), 241 (31, $C_5H_5MoC_6H_6$), 200 (100, Ph_2PCH_3).

$C_{21}H_{21}MoO_2P$ (432.31) Ber. C 58.35 H 4.90 Mo 22.19
Gef. C 58.66 H 4.80 Mo 21.97

5. Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Molybdacyclopropane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2}\overline{CHR}$ (R = H, CH_3)

Eine Lösung von ca. 1 mmol $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$ in 60 ml THF tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 6 h unter kräftigem Rühren zu einer solchen von 3 - 4 mmol Cl_2CH_2 bzw. Cl_2CHCH_3 in 100 ml n-Hexan. Dann wird die Lösung von ausgefallenen Festprodukten abgetrennt (D4), i. Vak. zur Trockene eingeengt und der Rückstand mit 30 ml n-Hexan extrahiert und filtriert (D4). Mitteldruckchromatographische Aufarbeitung (Kurzwegsäule, L = 12.5 cm, Ø = 2.5 cm; Kieselgel Akt. I; Eluiermittel n-Hexan/Diethylether 7:1) ergibt als jeweils

zweite Fraktion die gelben Molybdacyclopropane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ bzw. $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH}\text{-}CH_3$.

5.1 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopropan

Einwaage 320.0 mg (0.66 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBr$, 1080.8 mg (47.03 mmol) Natrium und 264.0 (3.1 mmol) Cl_2CH_2. Ausb. nach Chromatographie 23.5 mg (17.1 %). Smp. 125 °C. - $^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6): δ = 30.03 (s, MoCP); 90.51 (s, C_5H_5); 203.65 (s, 2 CO).

$C_{20}H_{17}MoO_2P$ (416.16) Ber. C 57.71 H 4.12 Mo 23.05
Gef. C 57.83 H 4.14 Mo 22.65

5.2 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-3-methyl-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopropan

Einwaage 480.0 mg (0.99 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBr$, 575.0 mg (25.01 mmol) Natrium und 395.9 mg (4.0 mmol) Cl_2CHCH_3. Ausb. nach Chromatographie 24.7 mg (7.45 %).

6. Darstellung der phosphansubstituierten Metallkomplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 1,2; M = Fe, m = 1, n = 2)

6.1 Dicarbonylchloro[(chlormethyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)wolfram

Eine Lösung von 1.41 g (6.0 mmol) frisch dargestelltem

Ph_2PCH_2Cl[144] in 40 ml CH_2Cl_2 läßt man bei 45 °C mit einer solchen von 2.20 g (6.0 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3WCl$ in 60 ml Cyclohexan 18 h reagieren. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert (D3), die orangerote Lösung i. Vak. eingeengt und mitteldruckchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Akt. I; Eluiermittel $CHCl_3$/n-Hexan 1:2). Ausb. 1.45 (42 %). Smp. 135 °C (Zers.). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 574 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{184}W).

$C_{20}H_{17}Cl_2O_2PW$ (575.09) Ber. C 41.77 H 2.98 Cl 12.33 W 31.97
Gef. C 41.53 H 2.79 Cl 12.69 W 31.25

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2XMPPh_2(CH_2)_nCl$ (M = Mo, n = 2, 3; M = W, n = 2)

Äquimolare Mengen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MX$ und $Ph_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl$[144] (n = 2, 3) werden in 80 ml Cyclohexan bei 80 °C umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion, die IR-spektroskopisch verfolgt wird, hält man die Temperatur noch 1 h aufrecht, und kühlt dann langsam auf Raumtemp. Der sich dabei bildende Niederschlag wird auf einer D4-Fritte solange mit Diethylether und n-Hexan gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Nach 6 h Trocknen i. Hochvak. erhält man orangegelbes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2(CH_2)_2Cl$ bzw. rotes $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2XMoPPh_2(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3).

6.2 Bromodicarbonyl[(2-chlorethyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)molybdän

Einwaage 2.50 g (7.7 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBr$ und 1.90 g

(7.6 mmol) Ph_2P-$(CH_2)_2$-Cl. Reaktionsdauer 2 h. Ausb. 3.58 g (85 %). Zers.-P. 159 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 548 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{79}Br, ^{98}Mo).

$C_{21}H_{19}BrClMoO_2P$ (545.66) Ber. C 46.23 H 3.51 Mo 17.58
Gef. C 46.51 H 3.26 Mo 17.98

6.3 Dicarbonylchloro[(2-chlorethyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)wolfram

Einwaage 1.11 g (3.0 mmol) (η^5-C_5H_5)$(OC)_3WCl$ und 0.82 g (3.3 mmol) Ph_2P-$(CH_2)_2$-Cl. Reaktionsdauer 24 h. Ausb. 1.00 g (57 %). Zers.-P. 150 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 588 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{184}W).

$C_{21}H_{19}Cl_2O_2PW$ (589.11)
Ber. C 42.82 H 3.25 Cl 12.04 W 31.21
Gef. C 42.92 H 3.40 Cl 11.34 W 30.72

6.4 Dicarbonylchloro[(3-chlorpropyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)molybdän

Einwaage 1.57 g (5.6 mmol) (η^5-C_5H_5)$(OC)_3MoCl$ und 1.47 g (5.6 mmol) Ph_2P-$(CH_2)_3$-Cl. Reaktionsdauer 6 h. Ausb. 2.25 g (78 %). Zers.-P. 164 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 516 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{98}Mo).

$C_{22}H_{21}Cl_2MoO_2P$ (515.23)
Ber. C 51.29 H 4.11 Cl 13.76 Mo 18.62
Gef. C 51.41 H 4.20 Cl 14.02 Mo 19.17

6.5 Bromocarbonyl[(2-chlorethyl)diphenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)eisen

Eine Lösung von 1250 mg (4.87 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeBr$ und 1210 mg (4.87 mmol) $Ph_2P\text{-}(CH_2)_2\text{-}Cl$ in 100 ml Toluol wird 16 h auf 85 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert (D3), die grüne Lösung eingeengt und säulenchromatographisch behandelt (L = 20 cm, Ø = 2.5 cm, Kieselgel Akt. I, Eluiermittel Toluol). Anschließende Umkristallisation aus $CHCl_3$/n-Hexan ergibt grünes, analysenreines $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)BrFePPh_2(CH_2)_2Cl$. Ausb. 894.6 mg (38.5 %). Smp. 44 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 478 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{56}Fe, ^{79}Br).

$C_{20}H_{19}BrClFeOP$ (477.56) Ber. C 50.30 H 4.01 Fe 11.69
Gef. C 50.23 H 4.63 Fe 11.14

7. Darstellung der Metallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 1, 2; M = Fe, m = 1, n = 2) durch reduktive Cycloeliminierung aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ mit Natriumamalgam
Allgemeine Vorschrift

Zu einem 40 - 50fachen Überschuß von ca. 1proz. Natriumamalgam gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von ca. 1 - 5 mmol $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ in THF. Nach Halogenidabspaltung (unterschiedliche Reaktionszeiten) wird die überstehende Lösung abpipettiert, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand

dreimal mit je 30 ml n-Hexan extrahiert. Die filtrierten (D4) n-Hexan-Fraktionen werden vereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Reinigung durch Mitteldruckchromatographie (vgl. 5) liefert die gelben Heterocyclen $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MPPh_2(CH_2)_n}$ (M = Mo, m = 2, n = 2, 3; M = W, m = 2, n = 1, 2; M = Fe, m = 1, n = 2).

7.1 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclobutan

Einwaage 2.4 g (4.4 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2(CH_2)_2Cl$ und 30.6 g 2proz. Natriumamalgam in 150 ml THF. Reaktionsdauer 2 h. Ausb. 681.0 mg (36.0 %). Smp. 98 °C (Zers.).

$C_{21}H_{19}MoO_2P$	(430.30)	Ber.	C 58.66	H 4.45	Mo 22.35
		Gef.	C 58.66	H 4.62	Mo 22.13

7.2 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-molybdacyclopentan

Einwaage 2.75 g (5.34 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClMoPPh_2(CH_2)_3Cl$ und 91.0 g 0.6proz. Natriumamalgam in 120 ml THF. Reaktionsdauer 3 h. Ausb. 1471.0 mg (62.0 %). Smp. 121 °C.

$C_{22}H_{21}MoO_2P$	(444.33)	Ber.	C 59.47	H 4.76	Mo 21.59
		Gef.	C 59.65	H 4.61	Mo 21.83

7.3 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclopropan

Einwaage 544.3 mg (0.95 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2CH_2Cl$ und 96.26 g 1proz. Natriumamalgam in 70 ml THF. Reaktionsdauer 5 h. Ausb. 73.0 mg (15.3 %). Smp. 119 °C (Zers.).

$C_{20}H_{17}O_2PW$ (504.18)	Ber.	C 47.65	H 3.40	W 36.47
	Gef.	C 47.51	H 3.26	W 36.52

7.4 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-wolframacyclobutan

Einwaage 1130.0 mg (1.92 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2ClWPPh_2(CH_2)_2Cl$ und 65.5 g 0.6proz. Natriumamalgam in 70 ml THF. Reaktionsdauer 7 h. Ausb. 199 mg (20.0 %). Smp. 100 °C (Zers.).

$C_{21}H_{19}O_2PW$ (518.21)	Ber.	C 48.67	H 3.67	W 35.48
	Gef.	C 47.51	H 3.26	W 34.85

7.5 2-Carbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1,1-diphenyl-1-phospha-2-ferracyclobutan

Einwaage 780 mg (1.63 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)BrFePPh_2(CH_2)_2Cl$ und 101.0 g 1proz. Natriumamalgam in 100 ml THF. Reaktionsdauer 2 h. Ausb. 276 mg (46.7 %). Zers.-P. 30 °C.

$C_{20}H_{19}FeOP$ (362.19)	Ber.	C 66.32	H 5.29	Fe 15.42
	Gef.	C 66.42	H 6.09	Fe 15.26

8. Darstellung der cyclischen Sulfinato-Komplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_n}SO_2$ (n = 2, 3)
Allgemeine Vorschrift

Bei -40 °C läßt man 0.3 mmol $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_n}$ (n = 2, 3) in 20 ml flüss. SO_2 reagieren. Nach Abdampfen des Solvens wird der hellgelbe Komplex aus $CHCl_3$/n-Hexan umkristallisiert.

8.1 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-3,3-diphenyl-1-thia-3-phospha-2-molybdacyclopentan-S,S-dioxid

Einwaage 150.0 mg (0.35 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_2}$. Ausb. 136.0 mg (78.6 %). Zers.-P. 203 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 496 (M^+, bez. auf ^{98}Mo).

$C_{21}H_{19}MoO_4PS$ (494.37)
Ber. C 51.02 H 3.87 Mo 19.40 S 6.49
Gef. C 50.84 H 3.79 Mo 19.12 S 6.21

8.2 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-3,3-diphenyl-1-thia-3-phospha-2-molybdacyclohexan-S,S-dioxid

Einwaage 120.0 mg (0.27 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)_3}$. Ausb. 103.4 mg (75.3 %). Zers.-P. 162 °C. - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 510 (M^+, bez. auf ^{98}Mo).

$C_{22}H_{21}MoO_4PS$ (508.40) Ber. C 51.98 H 4.16 Mo 18.87 S 6.31
Gef. C 51.51 H 4.28 Mo 18.59 S 6.79

9. Darstellung der asymmetrischen Phosphan-Liganden $(H_3C)PhP-(CH_2)_n-Cl$ (n = 2, 3) und Ph_2P-CH_2-OMen (OMen = Mentholat)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(H_3C)PhP-(CH_2)_n-Cl$ (n = 2, 3)

Eine aus äquimolaren Mengen $(H_3C)PhPH$ und n-Butyllithium (16proz. Lösung in n-Hexan) erhaltene Lösung von $LiP(CH_3)Ph$ in THF tropft man bei 0 °C unter starkem Rühren zu einem Gemisch von α,ω-Dichloralkan (ca. 10facher Überschuß) und Ether. Nach Entfärben der Reaktionslösung wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird i. Vak. eingeengt. Zum Rückstand gibt man 200 ml Ether und 80 ml (N_2-ges.) Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt und 4 h über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. wird das entstandene farblose Öl 6 h bei 60 °C i. Hochvak. erhitzt, um flüchtige Bestandteile zu entfernen.

9.1 2-Chlorethyl(methyl)phenylphosphan

Einwaage 2.0 g (16.1 mmol) $(H_3C)PhPH$, 10 ml n-Butyllithium/n-Hexan und 15.5 g (156.7 mmol) $Cl-(CH_2)_2-Cl$. Ausb. 2.5 g (83.4 %).

$C_9H_{12}ClP$	(186.623)	Ber.	C 57.92	H 6.48	Cl 18.99
		Gef.	C 58.04	H 6.62	Cl 18.64

9.2 3-Chlorpropyl(methyl)phenylphosphan

Einwaage 4.75 g (38.3 mmol) $(H_3C)PhPH$, 16.4 ml n-Butyllithium/n-Hexan und 23.75 g (210.2 mmol) $Cl-(CH_2)_3-Cl$. Ausb. 3.63 g (47.7 %).

$C_{10}H_{14}ClP$ (200.65)	Ber.	C 59.86	H 7.03	Cl 17.67
	Gef.	C 59.43	H 6.62	Cl 17.15

9.3 $(-)_D$-Menthoxymethyl(diphenylphosphan)

3.0 g (16.1 mmol) Ph_2PH in 50 ml THF werden bei 0 °C mit 10 ml einer 16proz. n-Butyllithium-n-Hexanlösung umgesetzt. Die so erhaltene $LiPPh_2$-Lösung tropft man bei -10 °C unter kräftigem Rühren zu einer solchen von 3.27 g (16.0 mmol) $Cl-CH_2$-OMen in 100 ml Ether. Anschließend werden bei Raumtemp. die Lösungsmittel abgezogen. Den Rückstand versetzt man mit 100 ml Ether und 60 ml (N_2-ges.) Wasser; die organische Phase wird abgetrennt und 30 min über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. bei 55 °C erhält man Ph_2P-CH_2-OMen als hochviskoses, farbloses Öl. Ausb. 4.25 g (74.5 %). - $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum ($CHCl_3$): δ = - 18.5 (s). - MS (70 eV): m/e = 354 (4 %, M^+), 215 (19, M - $C_{10}H_{19}$), 200 (54, Ph_2PCH_3), 199 (32, Ph_2PCH_2), 186 (87, Ph_2PH), 183 [24, $(C_6H_4)_2P$], 152 [6, $(C_6H_4)_2$], 121 (13, C_6H_5P CH), 108 (100, C_6H_5P).

$C_{23}H_{31}OP$ (354.48)	Ber.	C 77.93	H 8.82	
	Gef.	C 78.63	H 8.98	

10. Darstellung der $(H_3C)PhP$-haltigen Metallkomplexe $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3)

10.1 Bromocarbonyl[3-chlorpropyl(methyl)phenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)eisen

Eine Lösung von 1.85 g (8.1 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2FeBr$ in 140 ml Toluol und 1.70 g (8.5 mmol) $(H_3C)PhP\text{-}(CH_2)_3\text{-}Cl$ wird bei 80 °C 12 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert (D3) und das Solvens i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in wenig $CHCl_3$ aufgenommen und säulenchromatographisch (L = 15 cm, Ø = 2.5 cm; Kieselgel Akt. I; Eluiermittel $CHCl_3$) aufgearbeitet. Ausb. 1.23 g (35.3 %). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.34 - 2.54 (m, $PC\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_2Cl$); 3.35 - 3.82 (m, $PCH_2CH_2C\underline{H}_2Cl$); 7.28 - 7.83 (m, PC_6H_5). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 430 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{56}Fe, ^{79}Br).

$C_{16}H_{19}BrClFeOP$ (429.51)	Ber.	C 44.74	H 4.46	Fe 13.00
	Gef.	C 44.37	H 4.23	Fe 12.36

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3)

Äquimolare Mengen von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBr$ und $(H_3C)PhP\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl$ (n = 2, 3) werden in 80 ml Cyclohexan bei 80 °C umgesetzt. Nach 2 h läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. abkühlen. Nach Filtrieren (D4) wird das Solvens i. Vak. abgezogen

und der rote, zähflüssige Rückstand 6 h bei 50 °C i. Hochvak. getrocknet.

10.2 Bromodicarbonyl[2-chlorethyl(methyl)phenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)molybdän

Einwaage 802.0 mg (2.46 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_3MoBr$ und 460.3 mg (2.47 mmol) $(H_3C)PhP\text{-}(CH_2)_2\text{-}Cl$. Ausb. 620 mg (51.9 %). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 2.15 - 3.72 (m, PCH_2CH_2Cl); 7.47 - 7.77 (m, PC_6H_5). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 484 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{79}Br, ^{98}Mo).

$C_{16}H_{17}BrClMoO_2P$ (483.59) Ber. C 39.74 H 3.54 Mo 19.84
Gef. C 40.07 H 2.97 Mo 19.27

10.3 Bromodicarbonyl[3-chlorpropyl(methyl)phenylphosphan]-(η^5-cyclopentadienyl)molybdän

Einwaage 1620 mg (4.98 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoBr$ und 999.5 mg (4.98 mmol) $(H_3C)PhP\text{-}(CH_2)_3\text{-}Cl$. Ausb. 1035 mg (41.8 %). - ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.70 - 2.72 (m, $PC\underline{H}_2C\underline{H}_2CH_2Cl$); 3.55 (t, $^3J_{HP}$ = 6.2 Hz; $PCH_2CH_2C\underline{H}_2Cl$); 7.35 - 7.75 (m, PC_6H_5). - MS (Felddesorption, 8 kV): m/e = 498 (M^+, bez. auf ^{35}Cl, ^{79}Br, ^{98}Mo).

$C_{17}H_{19}BrClMoO_2P$ (497.62) Ber. C 41.03 H 3.85 Mo 19.28
Gef. C 40.03 H 3.57 Mo 19.42

11. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der asymmetrischen Metallacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)}_n$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3)

Zu einem ca. 30fachen Überschuß von ca. 1proz. Natriumamalgam gibt man bei Raumtemp. eine Lösung von ca. 1 - 5 mmol $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mBrMP(CH_3)Ph(CH_2)_nCl$ in THF. Nach Halogenidabspaltung (IR-spektroskopische Kontrolle!) dekantiert man und entfernt das Solvens i. Vak. Den Rückstand extrahiert man dreimal mit je 10 ml n-Hexan. Die filtrierten (D4) Fraktionen werden vereinigt, i. Vak. eingeengt und mitteldruckchromatographisch aufgearbeitet (Kurzwegsäule, L = 12.5 cm, Ø = 2.5 cm; Kieselgel Akt. I bzw. Aluminiumoxid, neutral Akt. I; Eluiermittel n-Hexan/Ether 7:1 bzw. 4:1). Als jeweils zweite Fraktion erhält man die orangegelben (Molybdän) bzw. hellgelben (Eisen) Heterocyclen als Öle.

11.1 2-Carbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1-methyl-1-phenyl-1-phospha-2-ferracyclopentan

Einwaage 560 mg (1.30 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)BrFeP(CH_3)Ph(CH_2)_3Cl$ und 100 g 0.9proz. Natriumamalgam in 80 ml THF. Reaktionsdauer 1 h. Ausb. 185 mg (45.2 %).

$C_{16}H_{19}FeOP$ (314.15)	Ber.	C 61.17	H 6.10	Fe 17.78
	Gef.	C 62.09	H 6.22	Fe 17.58

11.2 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1-methyl-1-phenyl-1-phospha-2-molybdacyclobutan

Einwaage 695 mg (1.44 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoP(CH_3)Ph(CH_2)_2Cl$ und 131 g 0.6proz. Natriumamalgam in 70 ml THF. Reaktionsdauer 3 h. Ausb. 205 mg (38.6 %).

$C_{16}H_{17}MoO_2P$ (368.23)	Ber.	C 52.19	H 4.65	Mo 26.05
	Gef.	C 51.58	H 4.76	Mo 25.77

11.3 2,2-Dicarbonyl-2-(η^5-cyclopentadienyl)-1-methyl-1-phenyl-1-phospha-2-molybdacyclopentan

Einwaage 715.2 mg (1.44 mmol) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoP(CH_3)Ph(CH_2)_3Cl$ und 93 g 0.8proz. Natriumamalgam in 70 ml THF. Reaktionsdauer 4 h. Ausb. 235 mg (42.7 %).

$C_{17}H_{19}MoO_2P$ (382.25)	Ber.	C 53.42	H 5.01	Mo 25.10
	Gef.	C 53.29	H 5.14	Mo 25.02

12. Kristallstruktur von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ *)

Ein durch Umkristallisieren aus n-Hexan erhaltener Einkristall von $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$ mit den Abmessungen 0.2 x 0.2 x 0.4 mm^3 konnte für alle Messungen verwendet werden. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen folgte die monokline Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten $\underline{a}$ = 794.4(4), $\underline{b}$ = 1638.8(7), $\underline{c}$ = 1423.9(6) pm, β = 94.99(4)°, $\underline{Z}$ = 4, $\underline{d}_{ber.}$ = 1.497 $g \cdot cm^{-3}$, $\underline{V}$ = 1846.1 · 10^6 pm^3. Die Lösung der

Struktur gelang mit einer Pattersonsynthese und Differenzfouriersynthesen. Anschließende Verfeinerungen (unter Einbeziehung von H(1) und H(2) der CH_2-Gruppe) ergaben einen endgültigen R-Wert von 0.032.

---

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50390 und des Zeitschriftenzitats[83] angefordert werden.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) G. W. PARSHALL, Homogeneous Catalysis, Wiley Interscience, New York 1980.

2) O. ROELEN, Angew. Chem. 60, 62 (1948).

3) A. J. CHALK und J. F. HARROD, Adv. Organomet. Chem. 6, 119 (1968).

4) D. T. THOMPSON und R. WHYMAN, Transition Metals in Homogeneous Catalysis, S. 147, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

5) C. W. BIRD, Chem. Rev. 62, 283 (1962).

6) C. MASTERS, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979).

7) W. A. HERRMANN, Angew. Chem. 94, 118 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 117 (1981).

8) K. ZIEGLER, Angew. Chem. 76, 545 (1964).

9) G. NATTA, Angew. Chem. 76, 553 (1964).

10) R. L. PRUETT, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).

11) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGES und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

12) W. REPPE und H. VETTER, Liebigs Ann. Chem. 582, 133 (1953).

13) W. S. KNOWLES, M. J. SABACKY, B. C. VINEYARD und D. J. WEINKAUFF, J. Am. Chem. Soc. 97, 2567 (1978).

14) H. BRUNNER, Acc. Chem. Rec. 12, 250 (1979).

15) H. BRUNNER und M. PRÖBSTER, Inorg. Chim. Acta 61, 129 (1982).

16) Y. IZUMI, I. CHIBATA und T. ITOH, Angew. Chem. 90, 187 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 192 (1978).

17) J. HALPERN, Inorg. Chim. Acta 50, 11 (1981).

18) E. L. MUETTERTIES, Inorg. Chim. Acta 50, 1 (1981).

19) K. J. IVIN, J. J. ROONEY, C. D. STEWART, M. L. H. GREEN und R. MAHTAB, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 604.

20) J. LEVISALLES, H. RUDLER und D. VILLEMIN, J. Organomet. Chem. 193, 69 (1980).

21) H. F. KLEIN, Angew. Chem. 92, 362 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 362 (1980).

22) J. HALPERN, Acc. Res. 3, 386 (1970).

23) P. W. HALL, R. J. PUDDEPHAT, K. R. SEDDOM und C. F. H. TIPPER, J. Organomet. Chem. 81, 423 (1974).

24) F. CALDERAZZO, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

25) J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 95, 4451 (1973).

26) P. J. DAVIDSON, M. F. LAPPERT und R. PEARCE, Chem. Rev. 76, 219 (1976).

27) H. LEHMKUHL, J. GRUNDKE und R. MYNOTT, Chem. Ber. 116, 159 (1983).

28) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Am. Chem. Soc. 100, 7416 (1980).

29) R. F. HECK, Acc. Chem. Res. 2, 10 (1969).

30) R. FRAZER, B. M. BIRD, S. A. BEZMAN, I. R. SHAPLEY, R. WHITE und J. A. OSBORNE, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).

31) M. J. DOYLE, J. McMEEKING und P. BINGER, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 376.

32) L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, J. Am. Chem. Soc. 92 3515 (1970).

33) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Organomet. Chem. 161, 371 (1978).

34) A. E. STEVENS und J. L. BEAUCHAMP, J. Am. Chem. Soc. 101, 6449 (1979).

35) N. CALDERON, J. P. LAWRENCE und E. A. OFSTEAD, Adv. Organomet. Chem. 17, 449 (1979).

36) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, Tetrahedron Lett. 1981, 1255.

37) J. DEHAND und M. PFEFFER, Coord. Chem. Rev. 18, 327 (1976).

38) M. I. BRUCE, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 73 (1977).

39) E. LINDNER und G. von AU, Z. Naturforsch., Teil B 35, 1104 (1980).

40) E. LINDNER, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 413 (1981).

41) E. LINDNER, G. von AU und H.-J. EBERLE, Chem. Ber. 115, 513 (1982).

42) E. LINDNER, K. A. STARZ, N. PAULS und W. WINTER, Chem. Ber., 116, 1070 (1933).

43) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 2465 (1981).

44) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, J. Organomet. Chem. 214, C 7 (1981); Chem. Ber. 114, 3855 (1981).

45) E. LINDNER, F. BOUACHIR und W. HILLER, Z. Naturforsch., Teil B 37, 1146 (1982).

46) E. LINDNER, K. A. STARZ und S. HOEHNE, Z. Naturforsch., Teil B 37, 1301 (1982).

47) H.-J. EBERLE, Dissertat. Universität Tübingen 1980.

48) J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6521 (1976).

49) J. Y. MERROUR, C. CHARRIER, J. BENAIM, J. L. ROUSTAN und D. COMMEREUC, J. Organomet. Chem. 39, 321 (1972).

50) G. FUNK, Dissertat. Universität Tübingen 1981.

51) E. LINDNER und F. ZINSSER, unveröffentlichte Ergebnisse.

52) E. LINDNER, K. A. STARZ, H.-J. EBERLE und W. HILLER, Chem. Ber., 116, 1209 (1983).

53) K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 571.

54) M. MICKIEWICZ, K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 262.

55) E. LINDNER, G. FUNK und F. BOUACHIR, Chem. Ber. 114, 2653 (1981).

56) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, Angew. Chem. 92, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 73 (1980).

57) K. W. CHIU, C. G. HOWARD, H. S. RZEPA, R. N. SHEPPARD, G. WILKINSON, A. M. R. GALAS und M. B. HURSTHOUSE, Polyhedron 1, 441 (1982).

58) F. A. COTTON, L. R. LAVELLO und R. C. NAJJAR, Organometallics 1, 1640 (1982).

59) S. Al-JIBORI, C. CROCKER, W. S. McDONALD und B. L. SHAW, J. Chem. Soc., Dalton Trans 1981, 1577.

60) N. BRESCIANI, M. CALLIGARIS, P. DELISE, G. NARDIN und L. RANDACCIO, J. Am. Chem. Soc. 96, 5642 (1974).

61) N. BRESCIANI-PAHOR, Acta Crystallogr., Sect. B 33, 3214 (1977).

62) S. BRESANDOLA, N. BRESCIANI-PAHOR und B. LONGATO, J. Organomet. Chem. 179, 73 (1979).

63) H.-H. KARSCH, Angew. Chem. 94, 322 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 311 (1982).

64) J. C. T. R. BURCKETT-St.LAURENT, P. B. HITCHCOCK, H. W. KROTO und J. F. NIXON, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 1141.

65) H. BRUNNER, Top. Curr. Chem. 56, 67 (1975).

66) H. BRUNNER und W. A. HERRMANN, Angew. Chem. 84, 442 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 418 (1972).

67) S. CHAIWASIE und R. H. FENN, Acta Crystallogr., Sect. B 24, 525 (1968).

68) H. BRUNNER, Angew. Chem. 83, 274 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 249 (1971).

69) H. BRUNNER und E. SCHMIDT, Angew. Chem. 81, 571 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 616 (1969).

70) R. DiCOSIMO, S. S. MOORE, A. F. SOWINSKI und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 104, 124 (1982).

71) J. X. McDERMOTT, M. E. WILSON und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6529 (1976).

72) G. W. PARSHALL, Acc. Chem. Res. 8, 113 (1975).

73) S. J. McLAIN, J. SANCHO und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 102, 5610 (1980).

74) S. J. McLAIN, J. SANCHO und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 5451 (1979).

75) G. D. VAUGHN und J. A. GLADYSZ, J. Am. Chem. Soc. 103, 5608 (1981).

76) A. DeRENZI, B. DiBLASIO, G. MORELLI und A. VITAGLIANO, Inorg. Chim. Acta 63, 233 (1982).

77) P. B. ARMENTROUT und J. L. BEAUCHAMP, J. Am. Chem. Soc. 103, 6628 (1981).

78) A. DEDIEU und O. EISENSTEIN, Nouv. J. Chim. 6, 337 (1982).

79) P. HOFMANN, P. STAUFFERT und N. E. SCHORE, Chem. Ber. 115, 2153 (1982).

80) N. E. SCHORE und H. HOPE, J. Am. Chem. Soc. 102, 4251 (1980).

81) R. HOFFMANN, Angew. Chem. 94, 725 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 711 (1982).

82) M. ELIAN, M. M. L. CHEN, D. M. P. MINGOS und R. HOFFMANN, Inorg. Chem. 15, 1148 (1976).

83) E. LINDNER, E. U. KÜSTER, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber., im Erscheinen.

84) P. M. TREICHEL, W. K. DEAN und W. M. DOUGLAS, J. Organomet. Chem. 42, 145 (1972).

85) E. LINDNER, G. von AU und H.-J. EBERLE, Z. Naturforsch., Teil B 33, 1296 (1978).

86) K. H. PANNELL und D. JACKSON, J. Am. Chem. Soc. 98, 4443 (1976).

87) T. A. GEORGE und C. D. STERNER, Inorg. Chem. 15, 165 (1976).

88) P. M. TREICHEL, K. W. BARNETT und R. L. SHUBKIN, J. Organomet. Chem. 7, 449 (1967).

89) P. M. TREICHEL, R. L. SHUBKIN, K. W. BARNETT und D. REICHARD, Inorg. Chem. 5, 1177 (1966).

90) H. F. KLEIN, J. WENNINGER und U. SCHUBERT, Z. Naturforsch., Teil B 34, 1390 (1979).

91) R. B. KING und M. B. BISNETTE, Inorg. Chem. 4, 486 (1965).

92) E. R. DeGIL und L. F. DAHL, J. Am. Chem. Soc. 91, 3751 (1969).

93) C. W. FONG und G. WILKINSON, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 1100.

94) A. MEYER, A. HARTL und W. MALISCH, Chem. Ber. 116, 348 (1983).

95) J. W. FALLER, C.-C. CHEN, M. J. MATTINA und A. JAKUBOWSKI, J. Organomet. Chem. 52, 361 (1973).

96) R. APPEL, F. KNOLL und I. RUPPERT, Angew. Chem. 92, 771 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 731 (1981).

97) T. C. KLEBACH, R. LOURENS, F. BICKELHAUPT, C. H. STAM und A. VAN HERK, J. Organomet. Chem. 210, 211 (1981).

98) H. SCHMIDBAUR, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975).

99) R. B. KING, J. Am. Chem. Soc. 90, 1417 (1968).

100) W. BECK, G. MELNIKOFF und R. STAHL, Chem. Ber. 99, 3721 (1966).

101) G. VITZTHUM und E. LINDNER, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971).

102) H. BRUNNER, Adv. Organomet. Chem. 18, 151 (1980).

103) K. W. BARNETT und D. W. SLOCUM, J. Organomet. Chem. 2, 1 (1972).

104) M. VAN GORKOM und G. E. HALL, Quart. Rev. 22, 14 (1968).

105) J. P. JESSON und E. L. MUETTERTIES in Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (L. M. JACKMAN und F. A. COTTON) S. 253, Academic Press, New York 1975.

106) J. W. FALLER, Adv. Organomet. Chem. 16, 211 (1977).

107) J. W. FALLER und A. S. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 91, 1550 (1969).

108) J. W. FALLER und A. S. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 92, 5852 (1970).

109) P. KALCK, R. PINCE, R. POILBLANC und J. ROUSSEL, J. Organomet. Chem. 24, 445 (1970).

110) H. BRUNNER und W. A. HERRMANN, Chem. Ber. 106, 632 (1973).

111) R. D. ADAMS und D. F. CHODOSH, Inorg. Chem. 17, 41 (1978).

112) A. MEYER, A. HARTL und W. MALISCH, Z. Naturforsch., Teil B 37, 845 (1982).

113) A. A. FROST und R. G. PEARSON in Kinetik und Mechanismus Homogener Chemischer Reaktionen S. 91, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

114) H. KESSLER, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).

115) H. S. GUTOWSKY und C. H. HOLM, J. Chem. Phys. 25, 1228 (1956).

116) E. LICHTENBERGER, B. E. R. SCHILLING und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 101, 565 (1979).

117) M. GREEN, N. C. NORMAN und A. G. ORPEN, J. Am. Chem. Soc. 103, 1267 (1981).

118) B. DISCHLER, Angew. Chem. 78, 653 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 623 (1966).

119) W. MALISCH, M. LUKSZA und W. S. SHELDRICK, Z. Naturforsch., Teil B 36, 1580 (1981).

120) M. GREEN, A. G. ORPEN und I. D. WILLIAMS, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 826.

121) G. M. REISNER, I. BERNAL, H. BRUNNER und J. WACHTER, J. Organomet. Chem. 137, 329 (1977).

122) G. M. REISNER und I. BERNAL, Inorg. Chim. Acta 51, 201 (1981).

123) H. P. M. M. AMBROSIUS, J. H. NOORDIK und G. J. ARIAANS, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 832.

124) B. BOGDANOVIC, Angew. Chem. 85, 1013 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 954 (1973).

125) C. SALOMON, G. CONSIGLIO, C. BOTTEGHI und P. PINO, Chimia 27, 215 (1973).

126) G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ in Coordination and Catalysis, S. 256, Verlag Chemie, Weinheim und New York 1977.

127) H. B. KAGAN, Pure Appl. Chem. 43, 401 (1975).

128) B. R. JAMES, Adv. Organomet. Chem. 17, 319 (1979).

129) J. D. MORRISON, R. E. BURNETT, A. M. ANGUIAR, C. J. MORRON und C. PHILLIPS, J. Am. Chem. Soc. 93, 1301 (1971).

130) J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG und G. WILKINSON, J. Chem. Soc., Teil A 1966, 1711.

131) L. HORNER, H. WINKLER, A. RAPP, A. MENTRUP, H. HOFFMANN und P. BECK, Tetrahedron Lett. 1961, 161.

132) C. WHITE, Organomet. Chem. 7, 367 (1978).

133) D. VALENTINE und J. W. SCOTT, Synthesis 5, 329 (1978).

134) R. PEARCE, Catalysis 2, 176 (1978).

135) M. D. FRYZUK und B. BOSNICH, J. Am. Chem. Soc. 99, 6262 (1977).

136) H. BRUNNER und W. PIERONCZYK, Angew. Chem. 91, 655 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 620 (1979).

137) H. BRUNNER in Transition Metal Chemistry-Current Problems of General, Biological and Catalytical Relevance, (A. MÜLLER und E. DIEMANN), S. 265, Verlag Chemie, Weinheim 1981.

138) C.-K. CHOU, D. L. MILES, R. BAU und T. C. FLOOD, J. Am. Chem. Soc. 100, 7271 (1978).

139) I. BERNAL, S. J. LaPLACA, J. KORP, H. BRUNNER und W. A. HERRMANN, Inorg. Chem. 17, 382 (1978).

140) H. BRUNNER, H. SCHWAGERL und J. WACHTER, Chem. Ber. 112, 2079 (1979).

141) H. BRIX und W. BECK, J. Organomet. Chem. 234, 151 (1982).

142) E. ARPAC und L. DAHLENBURG, Z. Naturforsch., Teil B 35, 146 (1980).

143) E. U. KÜSTER, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1980.

144) S. O. GRIM und R. C. BARTH, J. Organomet. Chem., 94 327 (1975).

145) T. C. FLOOD, F. J. DiSANTI und D. L. MILES, Inorg. Chem. 15, 1910 (1976).

146) M. STEINWAND, Dissertat., Universität Tübingen 1982.

147) W. PETERS und G. HÄGELE, Z. Naturforsch., Teil B 38, 96 (1983).

148) M. J. GALLAGHER, Aust. J. Chem. 21, 1197 (1968).

149) M. FEIGEL, G. HÄGELE, A. HINKE und G. TOSSING, Z. Naturforsch., Teil B 37, 1661 (1982).

150) D. HÜBNER, Dissertat., Universität Tübingen 1983.

151) H. BRUNNER, Angew. Chem. 81, 395 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 382 (1969).

152) H. BRUNNER und H. VOGT, J. Organomet. Chem. 191, 181 (1980).

153) H. L. KRAUSS, Nachr. Chem. Techn. 16, 260 (1968).

154) B. F. HALLAM und P. L. PAUSON, J. Chem. Soc. 1956, 3030.

155) W. E. STANCLIFT und D. G. HENDRICKER, J. Organomet. Chem. 50, 175 (1973).

156) C. E. COFFEY, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 179 (1963).

157) D. WITTENBERG und H. GILMAN, J. Org. Chem. 23, 1063 (1958).

158) S. O. GRIM und R. P. MOLENDA, Phosphorus 4, 189 (1974).

159) V. D. BIANCO und S. DORONZO, Inorg. Synth. 16, 155 (1976).

160) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Mikrochim. Acta 1961, 866.

161) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

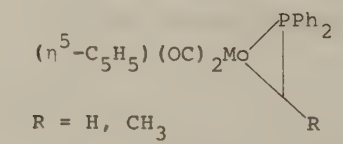
162) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Infolge ihrer Labilität sind Metallacycloalkane, die bekanntlich bei zahlreichen Katalyseprozessen eine wichtige Rolle spielen, chemischen und spektroskopischen Untersuchungen nur bedingt zugänglich. Stabilere, zum Studium von Eigenschaften und Reaktivität metallhaltiger Cycloaliphaten geeignete Modellsubstanzen erhält man durch Einbau eines metallbenachbarten Donoratoms. Im Zuge der Variation des zentralen Komplexrumpfes werden in der vorliegenden Abhandlung cyclopentadienylhaltige Molybda-, Wolframa- und Ferracycloalkane unterschiedlicher Ringgröße erstmals zugänglich gemacht. Zur Synthese von Phosphamolybdacyclopropanen erweist sich die nucleophile Eliminierungs-Cycloaddition an den geminalen Dichloriden Cl_2CHR (R = H, CH_3) mit dem neuartigen, hier erstmals beschriebenen Phosphidomolybdat $Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2]$ als besonders vorteilhaft.

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2BrMoPPh_2H \xrightarrow[-\ NaBr\ /\ -\ 1/2\ H_2]{Na/THF} Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPP$$

$$Na_2[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2MoPPh_2] + \begin{matrix} Cl \\ \diagdown \\ CHR \\ \diagup \\ Cl \end{matrix} \xrightarrow[-\ 2\ NaCl]{THF/n\text{-}Hexan}$$



Für den Zugang zu vier- und fünfgliedrigen Metallacycloalkanen eignet sich eine zweistufige Darstellungsmethode über die Reduktion der durch CO-Substitution aus $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_{m+1}MX$ (M = Mo, W, m = 2; M = Fe, m = 1) gewonnenen "Intermediate" $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3) mit Natriumamalgam.

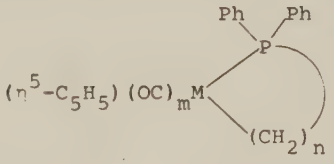
$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_{m+1}MX + Ph_2P\text{-}(CH_2)_n\text{-}Cl \xrightarrow{-\ CO}$$

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_mXMPPh_2(CH_2)_nCl \xrightarrow[-\ NaX/NaCl]{Na/Hg}$$

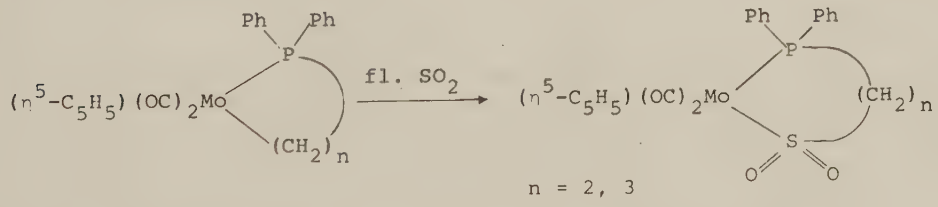
M = Mo: m = 2, n = 2, 3

M = W : m = 2, n = 1, 2

M = Fe: m = 1, n = 2

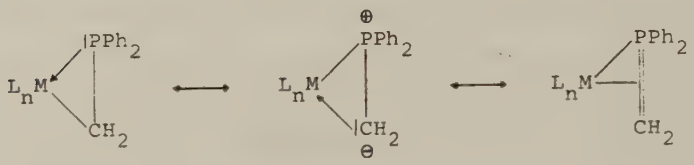


Eigenschaften und Reaktivität der Heterocyclen hängen vom Metall und insbesondere von der Ringgröße ab. Die molybdänhaltigen Cycloaliphaten $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2(CH_2)}_n$ (n = 1 - 3) weisen charakteristische Reaktivitätsunterschiede gegenüber Schwefeldioxid auf.



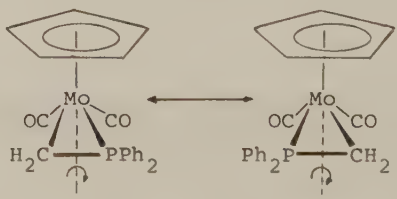
Auffallend ist die trotz beträchtlicher Ringspannung hohe

thermische Stabilität des Molybdacyclopropans $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2\overline{MoPPh_2CH_2}$, das keine Reaktion mit SO_2 zeigt. Dieses Verhalten deutet auf über eine Formulierung als Metallacyclopropan hinausgehende Bindungsverhältnisse hin. Stattdessen liegt eher ein Phosphinomethanid-Komplex vor, in dem die $Ph_2P\text{-}CH_2$-Einheit "side-on" an den L_nMo-Komplexrumpf gebunden ist. Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse, vor allem der mit 174 pm verkürzte, zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegende P-C-Abstand, weisen auf eine Begünstigung von Grenzstruktur C hin.



A B C

Kernresonanzspektroskopische Befunde, insbesondere temperaturabhängige Protonenresonanzspektren bekräftigen eine Beschreibung der Phosphinomethanid-Einheit als Heteroolefin, das um die Koordinationsachse rotiert, wobei eine Freie Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^{\neq} = 53.9\ kJ \cdot mol^{-1}$ erforderlich ist.



Die in dieser Arbeit beschriebenen Phosphametallacycloalkane besitzen am Metallatom ein Chiralitätszentrum. Über

die Einführung eines asymmetrischen Phosphoratoms wird die Darstellung diastereomerer Metallacyclen durch reduktive Cycloeliminierung ermöglicht. Voraussetzung für die Synthese vier- und fünfgliedriger diastereomerer Ringsyteme des Typs $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)_n}$ (n = 2, 3) sind die bislang unbekannten, bifunktionellen Phosphan-Liganden $(H_3C)PhP(CH_2)_nCl$ (n = 2, 3), die aus $LiP(CH_3)Ph$ und α,ω-Dichloralkanen erhalten werden. Kernresonanzspektroskopische Befunde belegen die Bildung der diastereomeren, jedoch nicht in die optischen Antipoden spaltbaren Ferra- und Molybdacycloalkane $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_m\overline{MP(CH_3)Ph(CH_2)_n}$ (M = Fe, m = 1, n = 3; M = Mo, m = 2, n = 2, 3).

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle - E. Breitmaier -

G. Gauglitz - F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -

M. Hanack - V. Hoffmann - S. Kemmler-Sack - H. Krüger -

D. Krug - U. Kunze - E. Lindner - I.-P. Lorenz - H. Mauser -

E. Müller - H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann -

G. Pausewang - W. Pracht - A. Rieker - W. Rüdorff -

W. Rundel - F. F. Seelig - H. Stegmann - J. Strähle -

H. Suhr - W. Voelter - W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Ernst Ulrich Küster

geboren am 29. August 1952
in Stuttgart
Eltern: Dr. iur. h.c. Otto Küster, Rechtsanwalt
Dipl. rer. pol. Irmgard Küster, geb. Mayer-List

Schulbesuch

1959 - 1963	Wagenburg-Volksschule Stuttgart
1963 - 1971	Eberhard-Ludwigs-Gymnasium Stuttgart
	Reifezeugnis vom 15.06.1971

Wehrdienst

01.10.1971 - 15.10.1972

Studium

ab WS 1972/73	Chemie-Studium an der Universität Tübingen
Juni 1976	Diplom-Vorexamen
Feb. 1980	Diplom-Hauptexamen
April 1980 - Dez. 1980	Diplomarbeit über das Thema: "Versuche zur Darstellung eines optisch aktiven Ferracyclopentans"
Jan. 1981 - Feb. 1983	Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353